

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von GERHARD KRÜSS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Lausanne, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.



Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 30. November 1916. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Das Schlussheft jeden Bandes, dessen Bandzahl durch 3 teilbar ist, enthält ein alphabetisches Autoren- und Sach-Register für diesen und die beiden vorausgegangenen Bände.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
ALEXANDER MITSCHERLICH: Untersuchungen über den Entzündungspunkt des Knallgases. Mit 6 Figuren im Text. (21. Sept. 1916.)	145
E. H. RIESENFELD u. F. BENCKER, Die Einwirkung von Ozon auf anorganische Jodverbindungen. Mit 1 Figur im Text. (31. Mai 1916.)	167
N. BUSVOLD, Synthese eines basischen Calciumsalzes auf Grund von Eigenschaftsveränderungen der Kalkmilch. (26. Juli 1916.)	202
H. E. BOEKE: Über Vierstoffsysteme. Mit 14 Figuren im Text. (20. Sept. 1916.)	203
ARTHUR ROSENHEIM und MARIANNE PIECK, Über Heteropolyvanadate. Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren XIV. Mittlg. (12. Oktober 1916.)	223

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- ERNST JÄNECKE: Einige kurze Bemerkungen über die Ausscheidung und Thermometamorphose der Zechsteinsalze nach der Auffassung von RózsA (3. Okt. 1916.)
- ALFR. BENRATH: Über Cupri-cupro-natrium-thiosulfat-ammoniak. (2. Nov. 1916.)
- TH. LIEBISCH: Kristallisationsvorgänge in ternären Systemen aus Chloriden von einwertigen und zweiwertigen Metallen. I. (14. Nov. 1916.)



Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Untersuchungen über den Entzündungspunkt des Knallgases.

VON ALEXANDER MITSCHERLICH.

Mit 6 Figuren im Text.

Inhalt: Einleitung S. 146. — Was ist Entzündungspunkt, Verbrennungspunkt? S. 146. — Anlaß zu den Forschungen S. 146. — Assistenten S. 146. — Frühere Veröffentlichungen S. 146. — Literatur S. 147. — Angaben über den Entzündungspunkt S. 147. — MALLARD und LE CHATELIER S. 147. — F. FREYER und V. MEYER S. 147. — Widerspruch zwischen meinen Ergebnissen und denen der anderen Forscher S. 148. — FR. FISCHER und MAX WOLF S. 148. — DIXON und COWARD S. 148. — Forschungen über Wasserbildung S. 148. — FR. FREYER und V. MEYER S. 148. — VAN'T HOFF und COHN S. 149. — HÉLIER S. 149. — BERTHELOT S. 149. — H. B. BAECKER S. 149 — MAX BODENSTEIN S. 149. — Beurteilung S. 149. — 1. Apparate S. 150. — Herstellung des Knallgases S. 150. — Entwicklerkonstruktion S. 150. — Ofen S. 150. — Quarzglas thermometer S. 150. — Manometer S. 151. — Regulierquetschhahn S. 151. — Wasserluftpumpe S. 151. — Entwicklungsgeschichte der Apparatur S. 151. — 2. Das Verfahren im Allgemeinen S. 151. — Das Arbeiten unter Verdünnung S. 152. — Prüfung auf Dichtigkeit während 24 Stunden S. 152. — Entzündungserscheinung S. 152. — Der Arbeits- und Beobachtungsgang S. 153. — Andere Methoden zur Herbeiführung der Explosion S. 154. — Verschiedene Arten der Beobachtung der Explosion S. 154. — 3. Vorversuche S. 154. — Explosionsversuche in Glasröhren S. 154. — Unter gleichen Bedingungen der gleiche Explosionspunkt S. 154. — Einige Zahlen über den Einfluß der Gasgeschwindigkeit S. 155. — Beobachtungen ohne Berücksichtigung der Geschwindigkeit wertlos S. 155. — Gesetzmäßige Abhängigkeit des Entzündungspunktes von der Gasgeschwindigkeit S. 156. — Angegebene Regelmäßigkeit blieb wegen der immer wieder auftretenden Schwierigkeiten unveröffentlicht S. 156. — Ursache der Schwierigkeiten lag im Röhrenmaterial S. 157. — Wasserbildung unter dem Entzündungspunkt S. 157. — Stille Vereinigung S. 157. — Methode zur Bestimmung des durch die stille Vereinigung gebildeten Wassers S. 157. — Größe der Wasserbildung direkt proportional der Temperatur S. 158. — 4. Einfluß der Temperatur auf die Wasserbildung S. 158. — Wasserbildung gewährt einen Einblick in den Zusammenhang zwischen Explosionstemperatur und Gasgeschwindigkeit S. 161. — Trotz gleicher Umstände verschieden große Wasserbildung S. 161. — Neues Glasrohr zeigt keine Wasserbildung S. 161. — Nach 2—3 Stunden langem Erhitzen auf 620° bei 555° starke Wasserbildung S. 161. — Durch Säurebehandlung gleichfalls Verschiebung in der Wasserbildung S. 161. — 5. Vorwärmerversuche S. 161. — Wirkung des Vorwärmers verschieden, je nach der Zeitdauer des Verweilens der Gase im Vorwärmer S. 163. — Vorwärmerwirkung auf Wasserbildung zurückzuführen S. 163. — Gleiche Wirkung durch künstliche Sättigung mit Wasserdampf S. 163.

Erhöhung der Entzündungstemperatur durch langes Vorwärmen, d. h. also durch Wasserdampf S. 163. — Glasröhren aller Sorten zu den Versuchen ungeeignet, weil sie veränderliche Wasserbildung geben. Darin liegt die Erklärung der bisherigen Schwierigkeiten S. 163. — Versuche mit Quarzglas S. 164. — Quarzglas übertrifft alle anderen Glassorten an Wasserbildung S. 164. — Größte Wasserbildung zeigt Bergkristall S. 164. — Durch vorausgehendes Erhitzen Wasserbildung nicht beeinflußt S. 164. — Strahlenwirkung ist nicht Ursache der bedeutenden Wasserbildung in Quarzglasröhren S. 164. — Die einzig mögliche Erklärung ist die, daß freie Kieselsäure beschleunigend (katalytisch) auf die Vereinigung von H und O wirkt S. 164. — Je nach ihrem Gehalt an freier Kieselsäure wirken die einzelnen Gläser verschieden S. 164. — Quarzglas unbrauchbar S. 164. — Brauchbar sind Porzellanröhren S. 165. — Wasserbildung in Porzellanröhren gering S. 165. — Zusammenfassung des Ergebnisses der Vorversuche S. 165.

Einleitung.

Seit einer langen Reihe von Jahren, beginnend etwa mit dem Jahre 1874 ziemlich zur gleichen Zeit mit Auffindung des Sulfitzellstoffverfahrens, beschäftige ich mich mit Untersuchungen über den Entzündungspunkt der Gase, vornehmlich des Knallgases. Unter Entzündungspunkt verstehe ich die Temperatur, bei welcher sich ein Gas mit Sauerstoff plötzlich unter Lichterscheinung verbindet, während Verbrennungspunkt die Temperatur bezeichnet, bei welcher die allmähliche Verbindung der Gase ohne Lichterscheinung beginnt. Zu diesen Forschungen wurde ich durch die Beobachtung angeregt, daß die brennbaren Körper bei viel niedrigerer Temperatur sich entzünden, als ich früher annahm.

Von den Herren, die mir bei diesen Untersuchungen als Assistenten an die Hand gingen, nenne ich Herrn GEORG REUTER aus Ansbach in Bayern, dessen Arbeiten sich durch große Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit auszeichneten und die Sache wesentlich förderten.

Über die Ergebnisse der Forschungen, die ich in den Jahren seit 1874 anstellte, habe ich seinerzeit einiges veröffentlicht. Eine Mitteilung über einen vor der 47. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte gehaltenen Vortrag (1874, vgl. Tagbl. der Versammlung Nr. 8) behandelt den Verbrennungspunkt im allgemeinen und namentlich denjenigen der flüssigen und festen Körper. Es folgten dann noch drei Aufsätze in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft 1876, 1892 und 1893, Bd. 9, S. 1171, Bd. 25, S. 160, Bd. 26, S. 399. Der erste beschreibt das bei diesen Versuchen angewandte Verfahren der Bestimmung des Entzündungspunktes der Gasarten mit den dazu benutzten Apparaten. Der zweite und dritte berichtet über Versuche, die die Verbrennung

des Wasserstoffs mit Sauerstoff betreffen und die zunächst die Umstände festzustellen suchen, von denen der Verbrennungs- und Entzündungspunkt abhängig oder unabhängig ist. Der Entzündungspunkt des Knallgases wurde dabei in einem Glasrohr von 4.2 mm innerem Durchmesser bestimmt. Unabhängig ist der Entzündungspunkt nach den damaligen Ergebnissen unter anderem von der Bereitungsweise der Gasarten, von Lichtwirkungen usw. Die gefundene Gesetzmäßigkeit zwischen Druck und Entzündungspunkt erfuhr auch in der Folge nur geringe Einschränkungen. Daß jedoch die damaligen Ergebnisse nicht genau sein konnten, ist bei der Unvollkommenheit der Apparate, namentlich der Thermometer¹, die damals benützt werden mußten, sehr wohl begreiflich.

Gleich jetzt soll hervorgehoben werden, daß durchweg strömendes Knallgas untersucht wurde, da nur bei solchem der Entzündungspunkt unter Ausschaltung der vielerlei Nebenumstände genau bestimmt werden konnte. Ein abgesperrtes Gasvolumen eignet sich, wie später gezeigt werden wird, zu den Untersuchungen nicht.

Die spärliche Literatur über den Entzündungspunkt der Gase, die die Ergebnisse der älteren Untersuchungen behandelt, enthält keine wesentlichen Resultate. Ich halte es deshalb für das Beste, sie gleich hier durch eine kurze Übersicht ein für allemal in der Hauptsache zu erledigen.

Verschiedene Forscher geben für eine Reihe von Gasarten und Gasgemischen bestimmte Entzündungspunkte an. Nach MALLARD und LE CHATELIER explodiert Knallgas bei 550°. In einer Abhandlung in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. 25, H. 4, S. 622, bestimmen F. FREYER und V. MEYER den Entzündungspunkt des nicht komprimierten, langsam eine Glasröhre durchströmenden Knallgases auf 650 bis 730°, in geschlossenen Gefäßen auf 530 bis 606°. Derartige Angaben haben schon deshalb keine größere Bedeutung, weil die Entzündung, wie wir sehen

¹ Viele Jahre hindurch habe ich den Entzündungspunkt durch eigentümliche Thermometer bestimmt, vermittelt des Druckes, welcher auf Stickstoff in einer Porzellankugel vermittelt Quecksilber lastet. Diese Bestimmungen waren sehr leicht auszuführen und schienen guten Erfolg zu haben. Später aber fand ich, daß die Bestimmungen durch den verhältnismäßig großen, mit Stickstoff gefüllten Raum, ferner durch die verhältnismäßig dicken Wandungen der Gefäße, die eine langsame Mitteilung der Wärme veranlaßten, so ungenau wurden, daß ich sie alle verwerfen mußte (Arbeiten von vielen Jahren gingen dadurch verloren) und nur Quarzquecksilberthermometer benutzen konnte, welche genaue Beobachtungen ermöglichten.

werden, in jedem einzelnen Falle von Gasstromgeschwindigkeit, Temperatur, Druck usw. abhängig ist; es hat also keinen Zweck, ohne genaue Berücksichtigung dieser Faktoren eine bestimmte Zahl anzugeben.

Über die Abhängigkeit des Entzündungspunktes von Gasstromgeschwindigkeit und Druck finden sich in der Literatur Angaben, denen meine Ergebnisse geradezu widersprechen. So wollen MALLARD und LE CHATELIER gefunden haben, daß sich bei in Bewegung befindlichen Gasarten die Entzündungstemperatur beträchtlich erhöhe, während sie nach meinen Versuchen mit wachsender Geschwindigkeit des Gasstromes abnimmt. FRANZ FISCHER und MAX WOLF¹ behaupten, bei starker Verdünnung entzünde sich Knallgas nicht mehr, während reines Knallgas sich in Wahrheit nach meinen Untersuchungen bei starker Verdünnung im Gegenteil leichter entzündet und zuletzt unter kaum erkennbarer Lichtentwicklung verbrennt. Nach DIXON und COWARD soll bei Druckerhöhung die Entzündungstemperatur eines Gemisches von Wasserstoff und Knallgas sinken. In Wahrheit steigt sie erheblich. Wenn die Arbeiten dieser Forscher² für Wasserstoff bei Atmosphärendruck im Sauerstoff- und Luftstrom den gleichen Entzündungspunkt, nämlich 585°, angeben, so kann das nicht richtig sein; denn verschiedene Gase, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, dem Knallgas beigemengt, verändern den Entzündungspunkt vollkommen.

Am meisten ist über die stille Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff unter dem Entzündungspunkt gearbeitet worden. Aber auch hier widersprechen vielfach die Angaben meinen Ergebnissen.

Nach den Untersuchungen von V. MEYER und seinen Schülern im Heidelberger Laboratorium erfolgt die Vereinigung in vollständiger Regellosigkeit.³ FR. FREYER und V. MEYER⁴ wollen beobachtet haben, daß Knallgas, das eine in Zinkchlorür auf 608°

¹ Über die Synthese von ganz hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung. *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **44** (1911), 2956.

² Die Entzündungstemperatur von Gasen. *Chem. Soc.*, Sitzung vom 4. März 1909; *Chem.-Ztg.* **42**, 308.

³ Vgl. LIEBIG, *Ann.* **264**, 85; **269**, 85; *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **28**, 2804.

⁴ Über den Siedepunkt des Chlorzinks und Bromzinks und die Entzündungstemperatur des Knallgases. *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* [4] **25**, 622.

erhitzte Röhre langsam durchstreicht, weder explodiert, noch erhebliche Mengen von Wasser erzeugt. Das ist nach meinen Versuchen unmöglich richtig, da bei einer so hohen Temperatur und geringen Gasgeschwindigkeit stets starke Wasserbildung auftritt.

VAN'T HOFF und COHN¹ geben an, die Wasserbildung finde in einem schon benutzten Apparat bedeutend langsamer statt als in einem neuen, vermutlich infolge oberflächlicher Zersetzung des Glases.

HÉLIER kommt in seinen „Untersuchungen über die Gasverbindungen“² zu folgendem Ergebnis: Die Vereinigung von Gasen ist eine begrenzte Erscheinung, weil die gebildeten Gase ihrer eigenen Bildung entgegenstehen. Diese Grenze ist abhängig von Temperatur, Druck und der vorhandenen Gasmenge. Diese Angaben stimmen wohl ungefähr mit meinen Ergebnissen überein, sind aber doch ziemlich unbestimmt.

Nach M. BERTHELOT³ scheint die stille Vereinigung bei etwa 300° zu beginnen und sogar darunter, je nach der Natur der Gefäßwandungen und der Gegenwart anderer Körper.

Nach H. B. BAECKER⁴ soll ganz trockenes Knallgas nicht explodieren, wenn es auf Rotglut erhitzt wird! Dies läßt sich nach meinen Ergebnissen nicht aufrecht erhalten.

MAX BODENSTEIN⁵ sagt, daß es ihm trotz gleicher Versuchsanordnung nicht gelungen sei, HÉLIERS Ergebnisse irgendwie wieder zu erhalten, ohne daß er den Grund dieses Unterschiedes angeben könnte. Durch Versuche mit verschiedenen Porzellangefäßen konnte gezeigt werden, daß bei etwa 600° die Vereinigung so gut wie ausschließlich an den Gefäßwänden stattfindet, also eine katalytische ist. Die vorliegende Untersuchung ergibt, daß das nur bei sehr engen Röhren zutrifft.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Entzündungspunkt, auf den ich hauptsächlich Wert lege, in der bisher veröffentlichten Literatur weniger Beachtung gefunden hat als die Wasserbildung. Irgendeine Gesetzmäßigkeit, wie ich sie schon vor 20 Jahren aufgefunden hatte, ist von den anderen Forschern nicht erkannt worden. In den meisten Fällen sind meine Arbeiten von ihnen ganz übersehen worden.

¹ *Stud. z. chem. Dynamik*, 1896.

² *Ann. de chim. et de phys.* [7] 10, 521.

³ *Compt. rend.* 125 (1897), 271.

⁴ *Ztschr. f. Elektrochem.* 1902, 237.

⁵ Allmähliche Vereinigung von Knallgas. *Ztschr. phys. Chem.* 29, 665.

I. Teil.

1. Apparate (siehe Figuren).

Die beständige Ausführung von Explosionen sowie die damit verbundene Gefahr bedingte neben besonderen Einrichtungen auch eine spezielle Arbeitsweise.

Die Erfahrung zeigte, daß das zu den Versuchen nötige Knallgas am besten auf elektrolytischem Wege erzeugt wird. Einwandfreies Knallgas erhält man durch Elektrolyse einer chemisch reinen, verdünnten Kalilauge (2⁰/₁₀₀) zwischen einer Nickelkathode *c* (Fig. 1) und einer Platinanode *a* (Platinblech 0.02 mm stark, $11 \times 17 = 187$ qcm). Die Elektroden haben, wie Fig. 1 erkennen läßt, zylindrische Form. Als Isolator zwischen beiden wurde eine poröse Tonzelle *b* gewählt. Der Strom wurde durch dünne Platindrähte geführt, die zwischen dem Gasableitungsrohr *g* und dem Kautschukstopfen *e* luftdicht eingeklemmt sind. Sie stecken in dünnwandigen Glasröhrchen *h*, um Kurzschluß infolge von Verbiegen zu vermeiden. Um den für die Versuche so ungemein wichtigen luftdichten Abschluß zu erzielen, wurde die Zweiliterflasche des Entwicklers mit einem Kautschukstopfen verschlossen und mit Fett gedichtet.

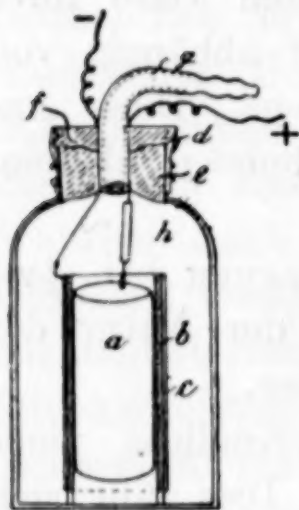


Fig. 1.

Sie stecken in dünnwandigen Glasröhrchen *h*, um Kurzschluß infolge von Verbiegen zu vermeiden. Um den für die Versuche so ungemein wichtigen luftdichten Abschluß zu erzielen, wurde die Zweiliterflasche des Entwicklers mit einem Kautschukstopfen verschlossen und mit Fett gedichtet.

Das erzeugte Knallgas strömt durch die Trockenröhren 2*a* und *b* (Fig. 2) und die Sicherheitsapparate 3 und 4 in den 15 bzw. 30 cm langen Verbrennungsofen (5). Dieser muß unter allen Umständen so konstruiert sein, daß er auf seiner ganzen Länge höchstens eine Wärmedifferenz von 1⁰ zeigt. In unserem Falle wurde als Ofen ein gegen Wärmeverluste durch Asbest geschütztes, mit einem Vier- oder Siebenflammenbrenner geheiztes, massives Kupferrohr mit einer 40 mm weiten Bohrung benutzt. Die Messung der Temperatur im Ofen geschieht mit hochgradigen Quecksilberquarzthermometern (*T*), die stets bis zu einer gleichen Tiefe eingetaucht werden müssen und eine Temperaturbestimmung bis über 650⁰ gestatten. Bei genauen Messungen muß die Temperatur für den herausragenden Quecksilberfaden korrigiert werden. Das Verbrennungsrohr im Ofen ist mittels Schlauch mit einem T-Stück verbunden. An seinen einen Schenkel schließt sich ein schwach ge-

neigtes Quecksilbermanometer (M) an, das ganz genaue Ablesungen bis zu $\frac{1}{4}$ mm gestattet.

Von dem Regulierquetschhahn (7) bis zu den Gasentwicklern reicht die Apparatur, innerhalb deren die gleiche, durch das Manometer angezeigte Verdünnung herrscht. An den Regulierquetschhahn ist eine gut arbeitende Wasserluftpumpe (10) angeschlossen, deren Saugwirkung durch einen Glashahn (8) ganz abgestellt werden kann. Eine Sicherheitsvorrichtung (11) verhindert das Zurücksteigen von Wasser, ein Chlorkalziumrohr (9) beseitigt den Wasserdampf.

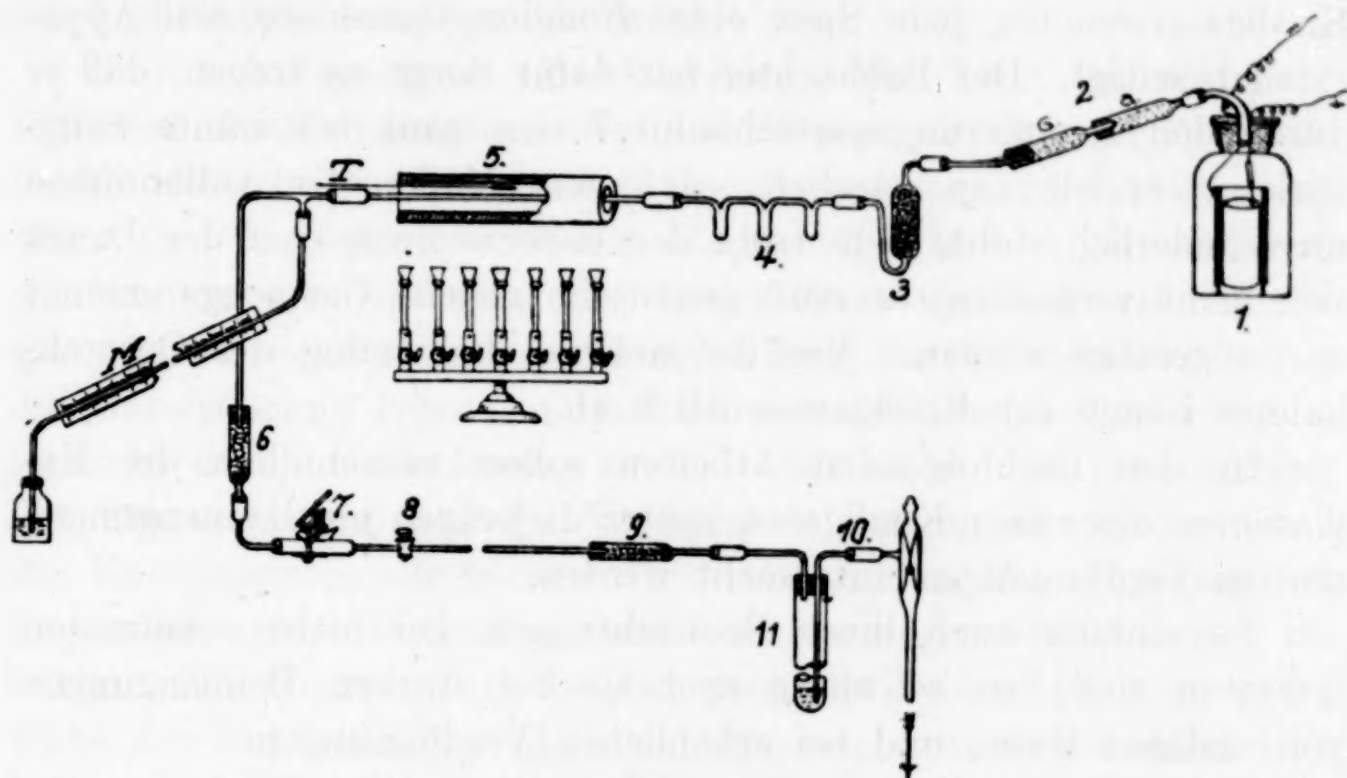


Fig. 2.

Da die Versuche sich über viele Jahre hin erstreckten, so ist es begreiflich, daß die gegenwärtige Apparatur ihre Geschichte hat. Die vorliegende Form ist das Endergebnis einer längeren Reihe von Verbesserungen, die die Erfahrung allmählich an die Hand gab. Um aber nicht zu weitläufig zu werden, gehe ich auf diese Entwicklung vorläufig nicht ein.

Im Laufe der Abhandlungen werde ich in der Regel von theoretischen Betrachtungen absehen. Über solche Erscheinungen behalte ich mir vor am Schlusse der Abhandlungen meine Ansichten zu entwickeln.

2. Das Verfahren im allgemeinen.

Die Ausführung von Knallgasexplosionen bei Atmosphärendruck ist wegen der damit verbundenen Gefahr für Beobachter

und Apparate gefährlich. Deshalb wurden die meisten Versuche bei Verdünnung ausgeführt. Es müssen selbstverständlich sämtliche Apparate auf ihre Dichtigkeit geprüft werden. Wenn Quetschhahn und Glashahn, die die Verbindung mit der Luftpumpe herstellen, völlig gesperrt sind, darf bei Kommunikation sämtlicher Teile das Quecksilber des Manometers während 24 Stunden lediglich die durch die Veränderung des äußeren Luftdruckes bedingte Schwankung zeigen. Die Beachtung dieser wichtigen Forderung kann nicht dringend genug empfohlen werden. Ist alles dicht, so wird, wenn eine neue Apparatur instand gesetzt werden soll, durch einstündige Knallgaserzeugung jede Spur eines fremden Gases aus den Apparaten beseitigt. Der Beobachter hat dafür Sorge zu tragen, daß er durch den Regulierungsquetschhahn 7 eine ganz bestimmte Saugwirkung erzielt, so nämlich, daß das Manometer vollkommen unveränderlich steht, d. h. trotz der Gaserzeugung darf der Druck sich nicht verändern, es muß genau die gleiche Gasmenge erzeugt und abgesaugt werden. Von der sicheren Bedienung des Quetschhahnes hängt der Erfolg wesentlich ab.

In den nachfolgenden Arbeiten sollen vornehmlich die Explosionen des reinen Knallgases, später diejenigen mit Beimengungen und in Verdünnungen untersucht werden.

So einfach auch diese Beobachtungen bei nicht verdünnten Gasarten sind, so schwierig sind sie bei starken Beimengungen von anderen Gasen und bei erheblichen Verdünnungen.

Unter gewöhnlichen Umständen wird die Explosion an einer Lichtentwicklung und einem erheblichen Knall erkannt. Verdünnung und Beimengung verändern die Erscheinung jedoch so erheblich, daß häufig nur mit den größten Schwierigkeiten der Knall wahrzunehmen ist. (Hierdurch kommt es, daß eine Zahl von Beobachtern bei ihren Veröffentlichungen die Angabe machen, daß Verbindungen von Wasserstoff und Sauerstoff sich bei starken Verdünnungen nicht bilden.) Bei Verdunkelung des Zimmers werden die schwächsten Explosionen wahrgenommen, wenn man direkt oder durch einen Spiegel in das Explosionsrohr hinein und der Länge nach hindurchsieht, und zwar an einer ganz schwachen blauen Flamme.

Der Knall, der durch die Explosionen veranlaßt wird, ist nur bei verhältnismäßig konzentrierteren Gasarten zu hören, und damit hängt zusammen die Wirkung auf das Barometer bzw. auf ein U-förmiges, auf der einen Seite geschlossenes Rohr, das mit

einer kleinen Menge einer nicht verdampfenden, leicht beweglichen Flüssigkeit gefüllt ist und in dem durch Bewegung der Flüssigkeit die Explosion beobachtet wird. Diese Bewegung läßt sich aber nur erkennen, wenn die Explosion nicht ganz schwach ist, versagt aber vollständig im letzteren Fall. Die Flüssigkeit bleibt vollständig stehen bei starken Verdünnungen, wenn auch die Explosion sicher durch Lichtentwicklung erkannt wird. Es geht die Genauigkeit solcher Beobachtungen soweit, daß eine Explosion von 18 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Knallgas in einem kleinen Rohr noch bei 200 mm Quecksilberdruck durch die Lichtentwicklung gut beobachtet wird.

Der Arbeitsgang ist nun folgender: Man heizt den Ofen an. Während die Temperatur steigt, setzt man die Pumpe in Gang. Durch vorsichtiges Öffnen des Regulierquetschhahnes stellt man dann die Verbindung zwischen Luftpumpe und Apparatur her, was sich in der Bewegung des Quecksilbers im Manometer kundgibt. Inzwischen hat man durch Schließung des elektrischen Stromes die Gaserzeugung begonnen und bei gleichbleibender Gaserzeugung (erreicht durch Veränderung eines Widerstandes und Beobachtung des Amperemeters) auf die Versuchsverdünnung so reguliert, daß der Knallgasstrom alle fremden Gasarten und, nach vorangegangener Explosion, auch die entstandenen Verbrennungsprodukte sofort beseitigt. Die Temperatur, die bei genauen Beobachtungen in der Nähe des Entzündungspunktes nur langsam gesteigert werden darf, läßt man allmählich in die Höhe gehen, bis Explosion eintritt. Die einfachste Beobachtung ist die durch das Manometer, das bei Eintritt einer Explosion rasch in die Höhe schnellt. Dieses Emporschnellen wird verursacht durch die Volumenverminderung, die infolge der Verbrennung eintritt, sie ist meist um so stärker, je weiter das Explosionsrohr und je stärker der Druck ist. Sofort nach erfolgter Explosion wird die Temperatur am Thermometer abgelesen, der Knallgasstrom unterbrochen und auch die Saugwirkung der Pumpe gänzlich abgestellt. Gleichzeitig läßt man durch kurze Unterbrechung der Heizung die Temperatur sinken. Nachdem die Apparatur etwa drei bis vier Minuten ruhig gestanden hat, schaltet man den Strom wieder ein, um den Druck auf die Versuchsverdünnung zu bringen. Dann läßt man die Pumpe wieder saugen. Ist die Temperatur auf etwa 10° unter dem gefundenen Entzündungspunkt gesunken, so heizt man den Ofen von neuem an. Die Temperatursteigerung soll

aber erst dann erfolgen, wenn man Gewißheit hat, daß die von der vorhergehenden Explosion herrührende Feuchtigkeit durch Spülen mit Knallgas gänzlich entfernt ist. Dieses Spülen, das unter Erwärmung der aus dem Ofen herausragenden Teile der Apparatur vorgenommen werden muß, ist außerordentlich wichtig, da sonst die Entzündungstemperaturen infolge des noch vorhandenen Wasserdampfes zu hoch ausfallen. Es geht hieraus hervor, daß bei den Explosionen gleichzeitig vieles zu beobachten ist. Dies ist nur möglich, wenn Thermometer, Einschalter für Gaserzeugung, Ampere-meter, Regulierungsquetschhahn und Gashahn, soweit tunlich auch das Manometer, so angeordnet werden, daß sie von einer Stelle aus bequem bedient werden können.

Das eben beschriebene Verfahren, die Explosion herbeizuführen, bildet die Regel, ist aber keineswegs das einzige. Man kann sie nämlich auch dadurch erzielen, daß man bei gleichbleibender Temperatur und Gasentwicklung die Verdünnung sehr langsam steigert.

Der Eintritt der Explosion wird bei weiteren Röhren am besten durch Beobachtung der Manometerschwankung bzw. des Knalles festgestellt, bei engen Röhren und sehr starken Verdünnungen durch Beobachtung der Lichterscheinung im verdunkelten Raum. Die Versuche müssen so genau übereinstimmen, daß bei gleichem Barometerstand höchstens ein Temperaturunterschied von 1° im Entzündungspunkt auftritt.

3. Vorversuche.

Die Explosionen wurden früher in Glasröhren ausgeführt, wobei sich das Jenaer arsenfreie Verbrennungsglas anscheinend ganz gut bewährte. Es gelang wenigstens in diesen Röhren übereinstimmende Werte zu erhalten, wie es die folgende Tabelle aus einigen Zahlen erkennen läßt, d. h. unter gleichen Bedingungen war der Entzündungspunkt derselbe.

7 mm weites Rohr aus arsenfreiem Glas, Versuchsverdünnung 150 mm.¹

Rohr war im Gebrauch	Entzündungs- temperatur abgelesen	Rohr war im Gebrauch	Entzündungs- temperatur
Neuhereingenommen	538°	24 Stunden	541°
1 Stunde	540°	48 Stunden	540°
9 Stunden	540°		

¹ Bei allen Tabellen ist, wenn nichts anderes angegeben, die Temperatur für den herausragenden, der Abkühlung ausgesetzten Faden korrigiert. Die Verdünnung ist die absolute.

Dies war schon früh von mir erkannt. Nun ging ich einen Schritt weiter und veränderte den Druck, um die früher bereits von mir veröffentlichten Ergebnisse nachzuprüfen. Damit begannen die Schwierigkeiten, und es bedurfte jahrelanger Arbeit, um sich in den fortwährend neu auftretenden Regellosigkeiten zurechtzufinden. Wurde der Druck gesteigert, so stieg die Entzündungstemperatur ungefähr in der früher mitgeteilten Weise.¹ Kehrete man darnach zu der Anfangsverdünnung, im vorliegenden Falle zu 150 mm, zurück, so erhielt man nur in seltenen Fällen die alte Entzündungstemperatur von 540°, vielmehr war dieselbe meist verschoben, häufig auffallend stark, bis auf 550° und mehr.

Durch peinlich genaues Arbeiten und durch Verbesserungen der Apparate erzielte man allmählich eine vollkommene Gesetzmäßigkeit bezüglich der Abhängigkeit des Entzündungspunktes vom Gasdruck und von der Gasgeschwindigkeit. Hier sei schon im Voraus einiges über die Abhängigkeit des Entzündungspunktes von der Geschwindigkeit des Gasstromes angegeben.

Dieser und der folgenden Tabelle kommt, da hier noch Glasröhren und Blasenähler verwendet wurden, keine quantitative, sondern nur eine qualitative Bedeutung zu.

Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit, 7.5 mm weites arsenfreies Rohr, Versuchsverdünnung 150 mm.

Entzündungs- temperatur	Blasenzahl in der Minute	
558.5°	160	
563.5°	120—128	
567°	120	
576°	104	4 Blasen
619.5°	48	= etwa 1 ccm Gas
635.5°	36—40	
638°	36	

Auch bei Anwendung anderer Rohrweiten wurden die entsprechenden Resultate gewonnen. Damit schien erwiesen, daß der Entzündungspunkt um so höher liegt, je niedriger die Geschwindigkeit ist.

Alle vorangegangenen Versuche, die ohne Berücksichtigung der Gasgeschwindigkeit angestellt worden waren, mußten demnach als wertlos, weil unkontrollierbar, verworfen werden.

Nun trat aber später eine Erscheinung auf, die obigem Satz

¹ Vgl. *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* 26 (1893), 399.

direkt zu widersprechen schien. Bei verschiedenen Gasstromstärken blieb nämlich die Entzündungstemperatur fast gleich.

Eine mühsame Nachprüfung zeigte, daß die bisherigen Versuche einseitig ausgeführt worden waren. In letzter Zeit nämlich war nur mit verhältnismäßig hoher Gasstromstärke gearbeitet worden, während früher nur geringe Geschwindigkeiten angewandt wurden. Dies beweist die nachfolgende Tabelle.

7.5 mm weites Glasrohr.

Verdünnung	Entzündungs- punkt abgelesen	Blasenzahl in der Minute		
150 mm	540 ⁰	140	2 Blasen = etwa 1 ccm Gas	
	539 ⁰			
	541 ⁰			
	540 ⁰	112		
	542 ⁰			
	545.5 ⁰			
	546 ⁰	84—88		
	546 ⁰			
	550 ⁰			
	549 ⁰	72		
	555 ⁰			
	569 ⁰			
569 ⁰	60			
595 ⁰				
596 ⁰				
150—144 mm	615 ⁰	36—40	Vor der Entzündung findet langsame Verbindung (Wasserbildung) statt.	
150—144 „	595 ⁰			28
150—143 „	596 ⁰			
		20—24		

Aus der vorstehenden Tabelle geht hervor, daß innerhalb der Geschwindigkeiten, die durch die Blasenzahlen 140 bis 72 bezeichnet werden, so gut wie gar kein Unterschied in der Entzündungstemperatur besteht. Wurden aber noch niedrigere Geschwindigkeiten angewandt, so stellte sich die früher beobachtete Erscheinung wieder ein, daß mit Abnahme der Geschwindigkeit die Entzündungstemperatur steigt, d. h. also mit anderen Worten: Nur bei geringen Gasstromstärken hängt der Entzündungspunkt in erheblicher Weise von der Geschwindigkeit des Knallgasstromes ab. Wird bei hohen Geschwindigkeiten gearbeitet, so bedingt eine Veränderung der Gasstromstärke nur einen geringen Unterschied in der Entzündungstemperatur.

Diese Regelmäßigkeit erwies sich auch in der Folge als richtig. Schon vor Jahren war sie von mir erkannt, blieb aber unveröffentlicht, weil sie mir nicht sicher erschien, da trotz aller aufgewandten Mühe bei Kontrollversuchen die gleichen Zahlen häufig nicht wieder gefunden werden konnten. So haben diese Vorversuche nur qualitative Bedeutung, weshalb auch weitere Angaben darüber unterbleiben.

Die Hauptursache der erwähnten langjährigen Schwierigkeiten lag in dem Material der angewandten Verbrennungsröhren. Durch eine Reihe mit größter Sorgfalt angestellter Explosionen gelang es, zu zeigen, daß ein und dasselbe Rohr trotz gleicher Versuchsbedingungen verschiedene Werte gibt, je nach der Vorbehandlung, Erhitzungsdauer und Temperatur. Daran anschließend wurde eine ganz auffällige Verschiedenheit in der Entzündungstemperatur erzielt durch Abänderung des Röhrenmaterials. Besonders diese letzteren Versuche erlaubten wertvolle Schlußfolgerungen, die zur Beseitigung der Übelstände führten.

Wasserbildung unter dem Entzündungspunkt.

Bereits in der obigen Tabelle wurde bei geringer Blasen Zahl, d. h. bei geringer Gasstromgeschwindigkeit vor der Explosion eine Zusammenziehung der Gasmasse beobachtet, die ein Beweis dafür ist, daß schon unterhalb des Entzündungspunktes eine langsame Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff vor sich geht, die je nach den Umständen verschieden groß ist. (Stille Vereinigung, d. h. Verbindung ohne Lichterscheinung und Knall). Ich behalte mir vor, die interessanten Untersuchungen über diese Wasserbildung in einer besonderen Arbeit ausführlich zu veröffentlichen, und will hier nur einiges Wichtige daraus angeben.

Zunächst mußte ein Verfahren ausgearbeitet werden zur Bestimmung der schwer wägbaren Wassermengen, die sich auf diese Weise bildeten. Versuche, das unterhalb des Entzündungspunktes gebildete Wasser durch direkte Wägung zu bestimmen, blieben wegen der Geringfügigkeit der Gewichtszunahme und infolge der Schwierigkeiten, die durch das Arbeiten bei Verdünnung bedingt sind, erfolglos. Folgendes Verfahren wurde angewandt, das sich zu Vergleichsmessungen sehr gut eignet.

Der Rohrteil *a* aus schwer schmelzbarem Glas (Fig. 3), der in den Ofenraum zu liegen kommt, ist weit und hat verhältnismäßig enge Ansatzröhren *b*. Am linken Ende, also nach dem Manometer *M* zu, hat das enge Ansatzrohr T-Form. Der erst nach oben und dann nach unten umgebogene Schenkel *c* ist durch einen Schlauch *g* mit dem Manometer verbunden. Der andere geradlinige Schenkel *d* ist durch einen Schlauch mit Glashahn 1 an die weitere Leitung zur Luftpumpe angefügt. Auch auf der rechten Seite des Ofens befindet sich ein Glashahn 2. Diese beiden Glashähne 1 und 2 ermöglichen es, während der Knallgas-

strom die Apparatur bei einer bestimmten Verdünnung und Temperatur (gemessen durch Thermometer *T* und Manometer *M*) durchströmt, das im Rohr befindliche Gasvolumen abzusperren, um die bei dieser Verdünnung und Temperatur auftretenden Zusammenziehungen am Manometer zu beobachten. Die beiden Glashähne müssen jedoch gleichzeitig abgeschlossen werden. Schädliche Räume sind bei diesen Apparaten tunlichst auszuschalten. Schädlich ist aber jeder Raum, der außerhalb des Ofens zu liegen kommt. Am günstigsten gestaltet sich das Verhältnis, wenn der im Ofen liegende Rohrteil weit ist. Tritt bei einer bestimmten Temperatur und Verdünnung stille Vereinigung von H und O ein,

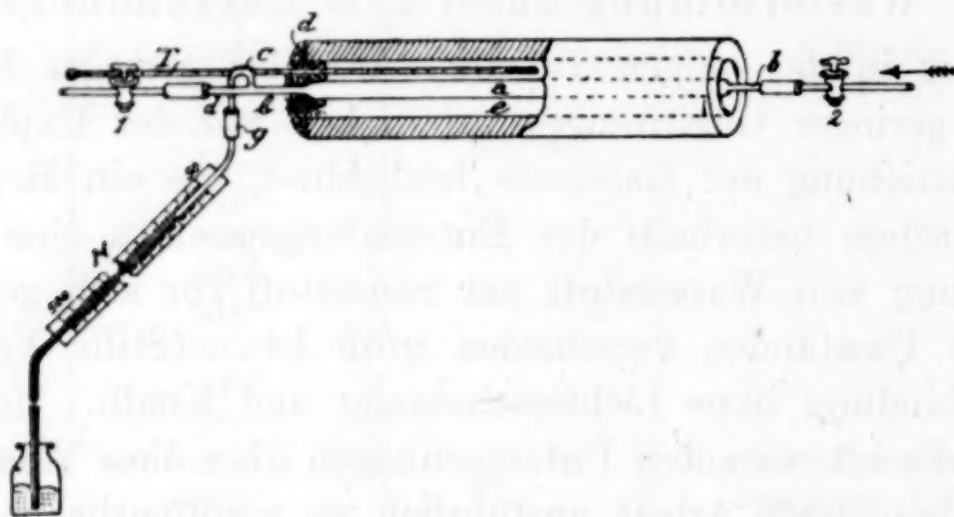


Fig. 3.

so wird durch die Volumverminderung die Verdünnung gesteigert. Die Höhe des Ansteigens des Manometers, d. h. die Größe der Zusammenziehung des Gases, gibt also ein Bild von der Größe der Wasserbildung. Diese ist abhängig von der Temperatur, was in der folgenden Tabelle zum Ausdruck kommt.

4. Einfluß der Temperatur auf die Wasserbildung.

Zu dieser Tabelle sei noch bemerkt, daß die Versuchstemperatur während eines bestimmten Versuches natürlich gleich blieb und daß nach jedem Versuch die gebildeten Wassermengen durch gründliches, etwa 15 Minuten langes Spülen mit Knallgas gänzlich beseitigt wurden. Dieses Spülen dauerte bis zum Abdrehen der Glashähne an, und die Geschwindigkeit des Gasstromes betrug dabei 22.96 ccm in der Minute (bei 760 mm und 0°).

Aus der Tabelle geht hervor, daß mit zunehmender Temperatur die Wasserbildung ganz bedeutend steigt. Es läßt sich in dieser Zunahme sogar eine gewisse Regelmäßigkeit erkennen. Während bei 555° in der Minute nur eine Zusammenziehung von 6 mm be-

Rohrteil a 8.5 mm weit und 30 cm lang. Versuchsverdünnung 230 mm.¹

Versuchs- temperatur	Kurz nach Absperren in 1 Minute beobachtete Kontraktion	Volumen des im Rohr abgesperrten Gases, auf 760 mm umgerechnet vor nach der Kontraktion	Aus der Volumen- verminderung errechnete prozentuelle Wasserbildung
555°	6 mm } 6 mm	5.152 ccm	2.6%
560°	12 " }		4.86 "
	13 " }		
565°	12 " }		4.704 "
	20 " }		
	20 " }		
570°	27 " }		4.5584 "
	26 " }		
	26 " }		
575°	34 " }		4.413 "
	32 " }		
580°	40 " }		4.256 "
	40 " }		
585°	46 " }		4.121 "
	44 " }		
	47 " }		
590°	52 " }		3.9648 "
	53 " }		
595°	54 " }		3.852 "
	60 " }		
600°	57 " }		3.74 "
	63 " }		
605°	62 " }		3.696 "
610°	65 "		3.696 "

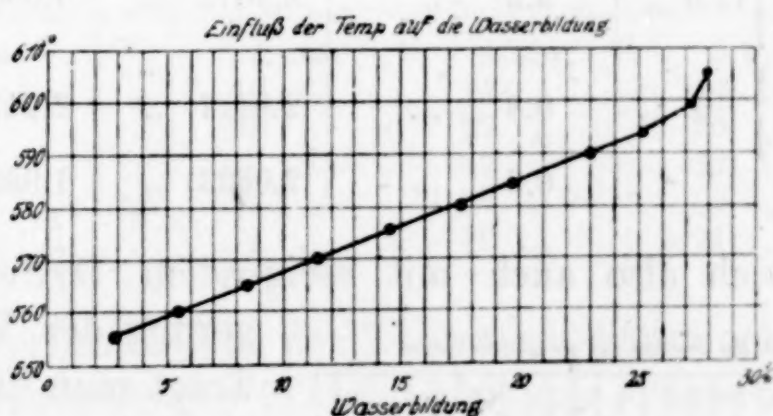


Fig. 4.

obachtet wurde, beträgt sie bei einer um 50° höheren Temperatur nicht weniger als 65 mm, also nahezu das elffache. Auch die Prozentzahlen der Wasserbildung steigen sehr schnell an, nämlich von 2.6% auf 28.2% in der Minute. Diese Prozentzahlen geben eine Kurve (vgl. Fig. 4), die eine außerordentliche Regelmäßigkeit zeigt. Sie steigt innerhalb der Temperaturen von 555° bis 595° nahezu

¹ Bei der Volumenberechnung sind die verschiedenen Temperaturen unberücksichtigt geblieben.

in gerader Linie an mit unbedeutenden Abweichungen. Auffallender als diese Regelmäßigkeit ist schließlich noch die Erscheinung, daß die gerade Linie zwischen 600° und 605° ganz plötzlich umbiegt.

5. Einfluß des Gasdruckes auf die Wasserbildung bei 555° in einem 6 mm weiten Glasrohr.

Verdünnung vor der Kontraktion	Nach Absperren des Gases innerhalb 1 Minute beobachtete Kontraktion	Vor d. Absperren die zum Spülen des Rohres verwendete Gasgeschwindigkeit erzeugt durch	Volumen des abgesperrten Gases, auf 760 mm umgerechnet vor nach der Kontraktion		Prozentuelle Wasserbildung
230 mm	9 mm	1.0 Amp.	3.631 ccm	3.489 ccm	3.9%
230 „	9 „				
230 „	9 „				
280 „	13 „	1.23 „	4.421 „	4.215 „	4.6%
280 „	13 „				
280 „	13 „				
330 „	19 „	1.39 „	5.2097 „	4.9255 „	5.5%
330 „	18 „				
330 „	19 „				
380 „	25 „	1.6 „	5.999 „	5.636 „	6.1%
380 „	20 „				
380 „	25 „				
430 „	30 „	1.88 „	6.7885 „	6.315 „	7.0%
430 „	30 „				
430 „	30 „				
480 „	37 „	2.09 „	7.578 „	7.0094 „	7.5%
480 „	35 „				
480 „	37 „				
530 „	40 „	2.2 „	8.3672 „	7.696 „	8.0%
530 „	43 „				
530 „	44 „				
180 „	6 „	0.8 „	2.8417 „	2.747 „	3.3%
180 „	6 „				
180 „	5.5 „				
130 „	4 „	0.6 „	2.0523 „	1.9892 „	3.1%

Es zeigt sich also auch mit steigendem Druck eine Stei-

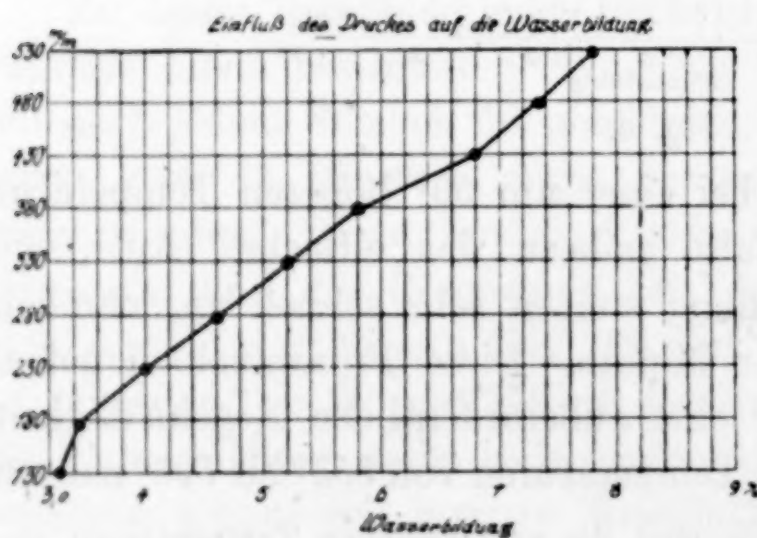


Fig. 5.

gerung der Wasserbildung. Trägt man die prozentuelle Wasserbildung in der Minute bei den verschiedenen Verdünnungen in ein Kurvenblatt ein, so ergibt sich eine stark ansteigende Kurve, mit deren Regelmäßigkeit man im ganzen zufrieden sein kann (vgl. Kurvenblatt Fig. 5).

Der auffallende Unterschied in der Wasserbildung bei 555° und 230 mm Verdünnung, den die beiden Tabellen zeigen, kann als ein weiterer Beweis gelten für das verschiedene Verhalten der einzelnen Glassorten.

Diese Feststellungen geben einen sehr guten Einblick in den Zusammenhang zwischen Entzündungstemperatur und Gasgeschwindigkeit und haben an und für sich nichts Überraschendes. Überraschend ist aber, daß die Größe der Wasserbildung unter gleichen Umständen ganz verschieden ausfiel, je nach der Vorbehandlung des Glasrohrs (und dadurch bedingter Veränderung desselben). Von starkem Einfluß auf die Wasserbildung war namentlich die Zeitdauer und Höhe der vorangehenden Erhitzung des Rohres, z. B. 9 mm weites arsenfreies Verbrennungsrohr, lediglich mit Wasser gespült und bisher noch nicht im Gebrauch: Wasserbildung bei 555° und 230 mm nach drei Minuten 0 mm.

Dieses neue Rohr zeigt also selbst nach mehreren Minuten der Absperrung des Gasvolumens noch keinerlei Zusammenziehung.

Ein wesentlich anderes Resultat ergab ein zwei bis drei Stunden langes Erhitzen des Rohres auf 620°, denn darnach erhielt man bei 555° und 230 mm eine erheblich größere Wasserbildung, nämlich:

	Versuch			Mittel in der Minute
	I	II	III	
Nach 1 Minute . . .	4 mm	4 mm	3 mm	15 mm
„ 2 Minuten . . .	16 „	14 „	14 „	
„ 3 „ . . .	28 „	27 „	26 „	
„ 4 „ . . .	44 „	42 „	42 „	
„ 5 „ . . .	59 „	57 „	56 „	
„ 6 „ . . .	74 „	72 „	71 „	

Durch Vorbehandlung des Rohres mit Säure oder Alkali wurden ebenfalls Verschiebungen in der Größe der Wasserbildung erzielt.

6. Vorwärmerversuche.

Daß diese Verschiedenheit in der Wasserbildung auf den Entzündungspunkt zurückwirkt, zeigen die folgenden schönen Parallelversuche. Da ich glaubte, daß die Gase sich nicht schnell genug erhitzen, hielt ich es für vorteilhaft, das Knallgas vorzuwärmen. Dies geschah in einem an das Kupferrohr des Ofens sich anschließenden zweiten Kupferrohr (Fig. 6) mit dünneren Wandungen,

das nicht durch Flammen, sondern durch die abgehende Wärme des Ofens erwärmt wurde. Um sicher zu sein, daß das Knallgas auch wirklich der Ofentemperatur nahekam, wurde der Rohrteil in der Vorwärmerzone *a* z. B. 10 mm weit gewählt, während in den Ofen *b* selbst der 3.5 mm weite Rohrteil zu liegen kam. Neben diesem Rohr I, befand sich ein anderes II, das in seiner ganzen Länge 3.5 mm weit war (Fig. 6). T-Stücke ermöglichten es,

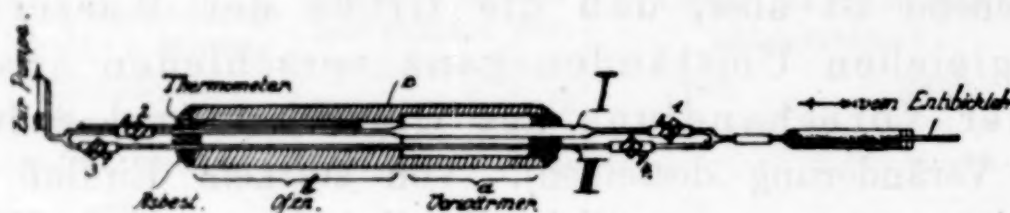


Fig. 6.

das Gas mit Hilfe von Quetschhähnen bald durch Rohr I, bald durch Rohr II zu leiten. In beiden Fällen erfolgte die Explosion in einem Rohr von 3.5 mm Weite. In beiden Fällen hatte der Vorwärmer die gleiche Temperatur. Der Unterschied war nur, daß das Knallgas den Vorwärmer bei Rohr I sehr langsam, bei Rohr II dagegen schneller durchströmte. Im Ofen selbst herrschte, weil beide Rohre hier gleich weit waren, dieselbe Geschwindigkeit. Das Ergebnis dieser Parallelversuche ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Verdünnung	Knallgas erzeugt durch	Knallgasmenge in der Minute bei 150 mm 0°	Temperatur	Rohrform
150—132 mm	0.52 Amp.	= 27.5 ccm	bis 605° ohne Explosion	Rohr I
150—135 „			bis 610° ohne Explosion	
150 mm			546°	Rohr II
150 „			547°	
150—135 mm	0.66 Amp.	= 34.9 ccm	bis 610° ohne Explosion	Rohr I
150—125 „			bis 620° ohne Explosion	
150 mm			544°	Rohr II
150 „			545.5°	
Das Gas geht in umgekehrter Richtung durch die Rohre, also gleich in den Ofen, ohne Vorwärmung.				
150 mm	0.52 Amp.	= 27.5 ccm	551°	Rohr I
150 „			549°	
150 „			548°	Rohr II
150 „			548°	

Der Unterschied in der Entzündungstemperatur ist ein ganz bedeutender und die Wirkung des Vorwärmers fällt ganz verschieden aus, je nachdem das Knallgas lang oder kurz darin verweilt (Wasserbildung größer oder kleiner). Daß die Temperaturerhöhung bei Rohr I von der Vorwärmerwirkung herrührt, beweisen die Versuche, bei denen das Knallgas in umgekehrter Richtung geführt wurde. Diese Versuche beweisen zugleich, daß ein Vorwärmen des Knallgases ganz unnötig ist.

Schon die oben erwähnten Kontraktionsversuche lassen vermuten, daß die verschiedene Vorwärmerwirkung auf größere oder geringere Wasserbildung zurückzuführen ist. Indessen wurde auch der direkte Beweis erbracht dadurch, daß man in das Rohr II ein mit feuchten Bimssteinstücken angefülltes U-Rohr einfügte. Ging das Gas durch Rohr II, so kam also künstlich mit Wasserdampf gesättigtes Knallgas zur Explosion.

150 mm Verdünnung,
Knallgas erzeugt durch 0.52 Amp. = 27.5 ccm (0° 150 mm).

Temperatur	Rohrform
542°	Rohr I
bis 600° ohne Explosion	Rohr II
545°	Rohr I
bis 596° ohne Explosion	Rohr II
546°	Rohr I
bis 595° ohne Explosion	Rohr II

Verschieden große Wasserbildung unterhalb des Entzündungspunktes muß nach den eben beschriebenen Versuchen auch eine verschiedene Entzündungstemperatur zur Folge haben. Da ferner die Wasserbildung in Glasröhren nicht konstant, sondern je nach der Vorbehandlung sehr veränderlich ist, so ergibt sich hieraus, daß Glasröhren aus arsenfreiem Glase zu unseren Versuchen überhaupt ungeeignet sind. Auch andere Glassorten erwiesen sich als unbrauchbar, da die Wasserbildung, je nach der Zusammensetzung der Gläser, verschieden groß ausfiel. Konstante Werte wurden bei keiner der untersuchten Glassorten gefunden, was auf Oberflächenveränderung zurückzuführen sein dürfte. Die Versuche mit Glas wurden deshalb nach dieser Richtung aufgegeben.

¹ Also Gas gleich in den Ofen geleitet, nicht durch Vorwärmer.

Was lag nach diesen Ergebnissen, die die Frucht jahrelanger Arbeiten zu vernichten drohten, näher, als die gegen hohe Temperatur anscheinend unempfindlichen Quarzglasröhren daraufhin zu probieren? Der Erfolg war das Gegenteil von dem, was ich erwartete, denn das Quarzglas übertrifft an Wasserbildung jedes andere Material, gewiß eine höchst auffallende Erscheinung. Am stärksten tritt sie bei reinem Bergkristall auf, denn schon in der ersten Minute nach dem Absperren des Gasvolumens in einem 6 mm weiten Rohr zeigte das Manometer die fast unglaublich große Wasserbildung von 47 bzw. 42 mm bei 555° und der Versuchsverdünnung 150 mm, trotzdem der schädliche Raum (der aus dem Ofen herausragende Teil des Bergkristallrohres) nicht unbedeutend war. Zu bemerken wäre allerdings, daß die Größe der Wasserbildung durch vorangehendes Erhitzen auf höhere Temperatur nicht beeinflußt wurde.

Das sonst für hohe Temperaturen fast unempfindliche Quarzglas zeigt also hier eine auffallende Wirkung auf die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff. Man könnte schließlich an Strahlenwirkung denken. Da aber ein von einem Porzellanrohr umgebenes Quarzglasrohr keinerlei Abnahme in der Größe der Wasserbildung zeigte, mußte dieser Gedanke aufgegeben werden.

Es bleibt nur die Erklärung, daß freie Kieselsäure bei den hohen Temperaturen ungemein beschleunigend auf die Vereinigung von H und O wirkt, woraus zugleich das verschiedene Verhalten der einzelnen Glassorten sich erklären läßt. Je nach dem Gehalt an freier Kieselsäure zeigen die einzelnen Glassorten verschieden große Wasserbildung und geben demzufolge auch verschiedene Entzündungspunkte. Es läßt sich hieraus wohl der Schluß ziehen, daß die freie Kieselsäure durch ihre chemische Verwandtschaft zum Wasser diese Wasserbildung bei hohen Temperaturen veranlaßt und daß alle die angegebenen Erscheinungen des Glases dem Wasser gegenüber auf diese Wirkung der freien Kieselsäure im Glase zurückzuführen sind. Die weiter unten angeführten befriedigenden Versuche mit glasiertem Porzellan scheinen allerdings dieser Behauptung zu widersprechen. Wenn jedoch glasiertes Porzellan keine Wasserbildung zeigt, so ist dies so zu erklären, daß die Wirkung der freien Kieselsäure in der Glasur durch den Überschuß an Basen aufgehoben wird.

Quarzglas muß also gleichfalls bei diesen Versuchen ausgeschieden werden. Als weiteres Material wurde Porzellan unter-

sucht und dieses erwies sich als brauchbar, da es nach einem längeren Erhitzen auf 690° bis 700° bei den Versuchstemperaturen keine nennenswerte Wasserbildung ergab, wie aus folgenden Angaben hervorgeht.

Wasserbildung in 12 mm weitem unglasierten Porzellanrohr, bei 150 mm, 555°. Rohr vorher 2½ Stunden auf 690 bis 710° erhitzt. Nach dem Absperren des Gasvolumens zeigt sich eine Kontraktion:

Nach 1 Minute	0	mm bzw.	0	mm
„ 2 Minuten	0	„	„	0
„ 3	„	0	„	„	0.25
„ 4	„	0.5	„	„	0.5
„ 5	„	1.5	„	„	2
„ 6	„	—	„	„	4
„ 7	„	—	„	„	6

Erst nach vier Minuten beginnt also das Manometer anzusteigen, d. h. Wasserbildung zu beweisen, während Glas oder gar Quarzglas schon in der ersten Minute ein sehr schnelles Steigen des Manometers bewirkte. Praktisch ist daher die Wasserbildung im unglasierten Porzellan gleich Null. Daran ändert sich auch nichts, wenn das Porzellan eine Glasur hat, da die saure Eigenschaft der Kieselsäure durch die Basen der Glasur, wie schon erwähnt, im wesentlichen aufgehoben wird.

Wasserbildung im 12 mm weiten glasierten Porzellanrohr bei 155 mm, 555°. Nach dem Absperren des Gasvolumens beobachtete Bewegung des Manometers:

Nach 1 Minute	1 mm gefallen bzw.	1	mm gefallen
„ 2 Minuten	Stillstand	„	1.5 „
„ 3	„	„	„	Stillstand
„ 4	„	„	„	„
„ 5	„	„	„	„

Nach diesen Beobachtungen mußte glasiertes und besonders unglasiertes Porzellan als brauchbares Material anerkannt werden.

Zusammenfassung des Ergebnisses der Vorversuche zu den Untersuchungen über den Entzündungspunkt.

1. Glasröhren geben, solange unter denselben Bedingungen gearbeitet wird, bei diesen Untersuchungen übereinstimmende Werte, d. h. Knallgas zeigt unter gleichen Bedingungen den

gleichen Entzündungspunkt. Für arsenfreies Glas ergab sich bei 150 mm Verdünnung der Entzündungspunkt unter den angegebenen Bedingungen bei 540°.

2. Bei Abänderung der Versuchsbedingungen konnten Glasröhren keine unbedingt richtigen Ergebnisse liefern, weil sich ihre Oberflächen durch den Gebrauch mehr oder weniger verändern.

3. Diese Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit hat, wie gezeigt wurde, eine verschieden große Wasserbildung zur Folge.

4. Aus der in reinen Bergkristallröhren gefundenen, sehr bedeutenden Wasserbildung mußte der Schluß gezogen werden, daß freie Kieselsäure beschleunigend auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff wirkt. Das verschiedene Verhalten der einzelnen Glassorten erklärt sich aus dem verschiedenen Gehalt an freier Kieselsäure.

5. Durch die Versuche war zugleich der Beweis erbracht, daß in Glasröhren schon weit unterhalb des Entzündungspunktes eine stille Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff stattfindet und daß durch den gebildeten Wasserdampf der Entzündungspunkt erhöht wird.

6. Die Größe dieser stillen Vereinigung ist abhängig

a) von der Höhe der Temperatur und zwar wächst sie dieser direkt proportional;

b) von der Zeitdauer der Erhitzung;

c) von dem Druck, der auf dem Gas lastet, sofern mit zunehmendem Druck auch die Wasserbildung steigt;

d) von dem Material und der Oberflächenbeschaffenheit der Röhren.

7. Als brauchbar, weil frei von Wasserbildung, erwiesen sich Porzellanröhren, die vor dem Gebrauch längere Zeit auf 700° erhitzt waren.

8. Das später sich ergebende Gesetz der Abhängigkeit des Entzündungspunktes von der Gasgeschwindigkeit war schon durch zahlreiche Versuche mit Glasröhren gefunden worden, wurde aber durch die Eigenschaften des Glases immer von neuem in Frage gestellt.

Freiburg i. B., Privatlaboratorium des Verfassers.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Sept. 1916.

Die Einwirkung von Ozon auf anorganische Jodverbindungen.

Von E. H. RIESENFELD und F. BENCKER.

Mit 1 Figur im Text.

Einleitung.

Da reines Ozon nicht darstellbar ist, kann durch Methoden der Molekulargewichtsbestimmung nur festgestellt werden, daß Ozon ein Polymeres des Sauerstoffs ist, aber nicht, ob ihm die Formel O_3 , O_4 usw. zukommt. Erst wenn es gelingen sollte, Ozon darzustellen, das unter Zugrundelegen des Molekulargewichts O_3 mehr als hundertprozentig ist, müßte man annehmen, daß diesem entweder ein höheres Molekulargewicht als das ihm jetzt zugeschriebene, O_3 , zukommt, oder daß hochprozentiges Ozon ein Gemisch zweier verschiedener Polymerisationsprodukte des Sauerstoffs ist, von denen eines ein höheres Molekulargewicht als O_3 hat. Bisher ist kein Ozon von mehr als 100 % O_3 dargestellt worden. Auch HARRIES¹, der aus einem seiner Versuche einen Ozongehalt von 119,7 % O_3 herausrechnete, hat in Wirklichkeit immer weniger als 100 %iges Ozon gehabt.² Das Molekulargewicht des Ozons ist also — was in den üblichen Lehrbüchern nicht genügend betont ist — noch nicht sicher bekannt.

Einen wesentlichen Beitrag zur Begründung der Molekularformel O_3 liefert die Oxydationszahl. Unter Oxydationszahl versteht man die Anzahl Atome Sauerstoff, die oxydierend wirken, bezogen auf eine Gewichtsvermehrung von je 1 Atom Sauerstoff bei der Ozonisation eines bestimmten Gasvolumens.

Die Oxydationszahl 0, die man bei der katalytischen Zersetzung des Ozons findet, und die Oxydationszahl 1, die nur besagt, daß die Sauerstoffmenge, um die sich das Gasgewicht bei der Ozonisation vermehrt hat, oxydierend wirkt, läßt keinen Schluß auf das Molekulargewicht zu. Hingegen lassen sich die über 1 liegenden Oxydationszahlen nur durch die Annahme ganz bestimmter Molekulargewichte erklären. So läßt sich die Oxydationszahl 1,33 durch

¹ Zeitschr. für Elektrochem. 17 (1912), 632.

² s. S. 45—47.

die Annahme des Molekulargewichts O_3 , O_4 usw. bis O_8 erklären, die Oxydationszahl 1,5 durch Annahme aller Molekulargewichte von O_3 bis O_6 . In der folgenden Tabelle sind für eine Anzahl Oxydationszahlen die Reaktionsgleichungen, die sich unter Annahme eines Molekulargewichts O_3 und O_4 ergeben, und die höchst möglichen Molekulargewichte zusammengestellt.

Tabelle 1.

Oxydationszahl	Reaktionsgleichung unter Annahme des Molekulargewichts:		höchst mögliches Molekulargewicht
	O_3	O_4	
1.33	$6 O_3 = 5 O_2 + [8 O]^1$	$3 O_4 = 4 O_2 + [4 O]$	O_8
1.5	$4 O_3 = 3 O_2 + [6 O]$	$4 O_4 = 5 O_2 + [6 O]$	O_6
1.66	$3 O_3 = 2 O_2 + [5 O]$	$6 O_4 = 7 O_2 + [10 O]$	O_5
2	$2 O_3 = O_2 + [4 O]$	$O_4 = [4 O]$	O_4
2.5	$4 O_3 = O_2 + [10 O]$		O_3
3	$O_3 = [3 O]$		O_3

Höhere Oxydationszahlen als 3 sind also durch die Einwirkung von Ozon allein überhaupt nicht erklärbar, sondern nur durch eine gleichzeitige Einwirkung des Sauerstoffs auf den Reaktionsstoff oder ein bei der Reaktion gebildetes Zwischenprodukt. Hierdurch wird ganz allgemein eine Oxydationszahl vorgetäuscht, die höher liegt, als die, welche man bei der alleinigen Einwirkung von Ozon beobachten würde. Andererseits können auch bei gleichzeitiger Einwirkung des Ozons mit der seinem Molekulargewicht entsprechenden höchst möglichen Oxydationszahl und mit einer niedrigeren Oxydationszahl scheinbare Oxydationszahlen beobachtet werden, die irgendeinen beliebigen Wert zwischen Null und der höchst möglichen Oxydationszahl annehmen.

Die bisher sicher beobachteten Fälle sind im folgenden zusammengestellt.

Die Oxydationszahl 0, also eine vollkommene katalytische Zerstörung des Ozons ohne jegliche Oxydationswirkung tritt beim Erhitzen des Gases auf 237° ein²; ebenso wird durch festes Kaliumhydroxyd³ Ozon zum größten Teil ohne oxydative Einwirkung in Sauerstoff verwandelt: auch hier ist also die Oxydationszahl nahezu 0.

Die Oxydationszahl 1 wurde festgestellt bei Jodkalium in

¹ Die Klammer soll ausdrücken, daß die angeführte Sauerstoffmenge von dem reagierenden Stoff aufgenommen wird.

² ANDREWS und TAIT, *Ann. Chem. und Pharm.* **104** (1857), 128.

³ TRAUBE, *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* **45** II (1912), 2202.

neutraler Lösung (v. BABO und CLAUS¹, BRODIE² und viele andere) und in schwach alkalischer Lösung (LECHNER³), bei Merkuronitrat (BRODIE², RIESENFELD und EGIDIUS⁴, YOSHITO YAMAUCHI⁵), bei Ferroverbindungen (BRODIE², RIESENFELD und EGIDIUS⁴, YOSHITO YAMAUCHI⁵), bei zweiwertigem Mangan und Natriumplumbit (RIESENFELD und EGIDIUS⁴), bei Arsentrioxyd und Thallonitrat (YOSHITO YAMAUCHI⁵).

Mit der Oxydationszahl 1,5 reagiert Ozon mit verdünnter Jodwasserstoffsäure (BRODIE²).

Die Oxydationszahl 2 erhielt BRODIE² bei konzentrierter Jodwasserstoffsäure. Bei Natriumthiosulfat in alkalischer Lösung fanden den gleichen Wert BRODIE² und RIESENFELD und EGIDIUS⁶; diese erhielten auch bei neutralem Natriumsulfit die Oxydationszahl 2.⁷

Die Oxydationszahl 2,5 wurde von BRODIE² bei der Einwirkung von Ozon auf Jodwasserstoff bei 0° und bei Hydrosulfid (auch von RIESENFELD und EGIDIUS⁸) beobachtet.

Eine vollkommene Anlagerung des Ozons, also Oxydationszahl 3, findet (BRODIE⁹ und RIESENFELD und EGIDIUS¹⁰) bei Natriumthiosulfat in neutraler Lösung¹¹ statt. Auch mit verdünnter Zinnchlorürlösung (BRODIE¹², YOSHITO YAMAUCHI¹³), mit gasförmigem Schwefeldioxyd (RIESENFELD¹⁴ und BORCHERS)¹⁵, mit Sulfid und Polysulfid (RIESENFELD und EGIDIUS¹⁶) und mit Terpentinöl (BRODIE¹²) reagiert Ozon mit der Oxydationszahl 3.

¹ v. BABO und CLAUS, *Chem. Centralbl.* 1864, 689.

² BRODIE, *Phil. Trans.* 162 (1872), 483.

³ LECHNER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 17 (1911), 412 bis 414.

⁴ RIESENFELD und EGIDIUS, *Z. anorg. Chem.* 85 (1913), 243.

⁵ YOSHITO YAMAUCHI, *Am. Chem. Journ.* 49 (1913), 55 bis 68.

⁶ l. c. 236. ⁷ l. c. 239. ⁸ l. c. 230. ⁹ l. c. 484. ¹⁰ l. c. 232.

¹¹ YOSHITO YAMAUCHI fand hierbei die Oxydationszahl 1. Da nicht einzusehen ist, wie BRODIE und RIESENFELD und EGIDIUS den gleichen Fehler gemacht haben könnten und YOSHITO YAMAUCHI, der offenbar die Untersuchungen BRODIES nicht kennt, die Ursachen seines abweichenden Ergebnisses nicht diskutiert, so darf man wohl obige Werte als richtig ansehen.

¹² l. c. 484.

¹³ l. c.

¹⁴ D. R. P. 229 274 (1911).

¹⁵ BORCHERS, Studien über Gasreaktionen, *Diss.*, Freiburg i. B. 1911.

¹⁶ l. c. 224, 231. BRODIE (l. c.) fand bei Polysulfiden die Oxydationszahlen 2.0 und 2.13. Ihre abweichenden Resultate erklären RIESENFELD und EGIDIUS dadurch, daß die von BRODIE benützten Lösungen infolge längeren Stehens zer setzt waren. In Lösungen, die drei Monate aufbewahrt waren, fanden auch RIESENFELD und EGIDIUS niedrigere Oxydationszahlen.

Eine über 3 liegende Oxydationszahl hat BRODIE¹ in konzentrierter Zinnchlorürlösung und RIESENFELD und EGIDIUS² bei Natriumbisulfit beobachtet. In beiden Fällen ist die Einwirkung von Sauerstoff auf ein Zwischenprodukt recht wahrscheinlich.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß die Oxydationszahl 3 die höchste, oft mit Sicherheit beobachtete Oxydationszahl ist, was die Annahme des Molekulargewichts O_3 als begründet erscheinen läßt. Immerhin aber muß das vorliegende Beweismaterial noch als recht lückenhaft bezeichnet werden, weitere Untersuchungen erscheinen daher dringend geboten.

Von der Einwirkung des Ozons auf Jodverbindungen war trotz der Bedeutung, die gerade diesen Reaktionen bei der Bestimmung des Ozons zukommt, bisher nur die Oxydationszahl des Ozons gegen Jodkalium in neutraler, saurer und alkalischer Lösung sicher bekannt. Über die Produkte, die hierbei entstehen, gingen die Meinungen auseinander. Die Oxydationszahlen, mit denen Ozon auf Jod, Jodat und Perjodat einwirkt, waren noch nicht untersucht. Diese Fragen sind größtenteils durch die vorliegende Untersuchung geklärt, bei der — ähnlich wie bei der Arbeitsmethode von RIESENFELD und EGIDIUS — gleichzeitig die entstehenden Produkte bestimmt und die Änderung des Gasvolumens gemessen wurde.

Experimenteller Teil.

I. Untersuchungsmethode.

1. Apparatur.

Der zur Darstellung des Ozons verwandte Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen (Fig. 1), zur Entfernung von Wasserstoff und Stickstoff über glühenden Platinbimstein und erhitzte Bleisuperoxyd-Mennigemischung geleitet und dann durch eine Gasuhr, die eine Ablesung des durchgeleiteten Gasvolumens (auf 5 ccm genau) gestattete, geführt. Daran schlossen sich der Reihe nach die folgenden Apparate: ein unten mit konzentrierter Schwefelsäure, oben mit Natronkalk gefüllter Trockenturm, ein Quecksilbermanometer, eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Die Säure in den beiden Trockenapparaten wurde öfters erneuert. Die letzte Waschflasche war mittels Paraffinverschluß³

¹ l. c. 480.

² l. c. 241.

³ Über die eng aneinander stoßenden Glasröhren wurde ein etwas weiteres, gerade darüber passendes, kurzes Rohrstück gezogen und der Zwischenraum mit Paraffin ausgegossen.

mit dem Ozonisor verbunden. Als Ozonisor wurde der von RIESENFELD und MAU¹ beschriebene benutzt: seine Form ist aus der

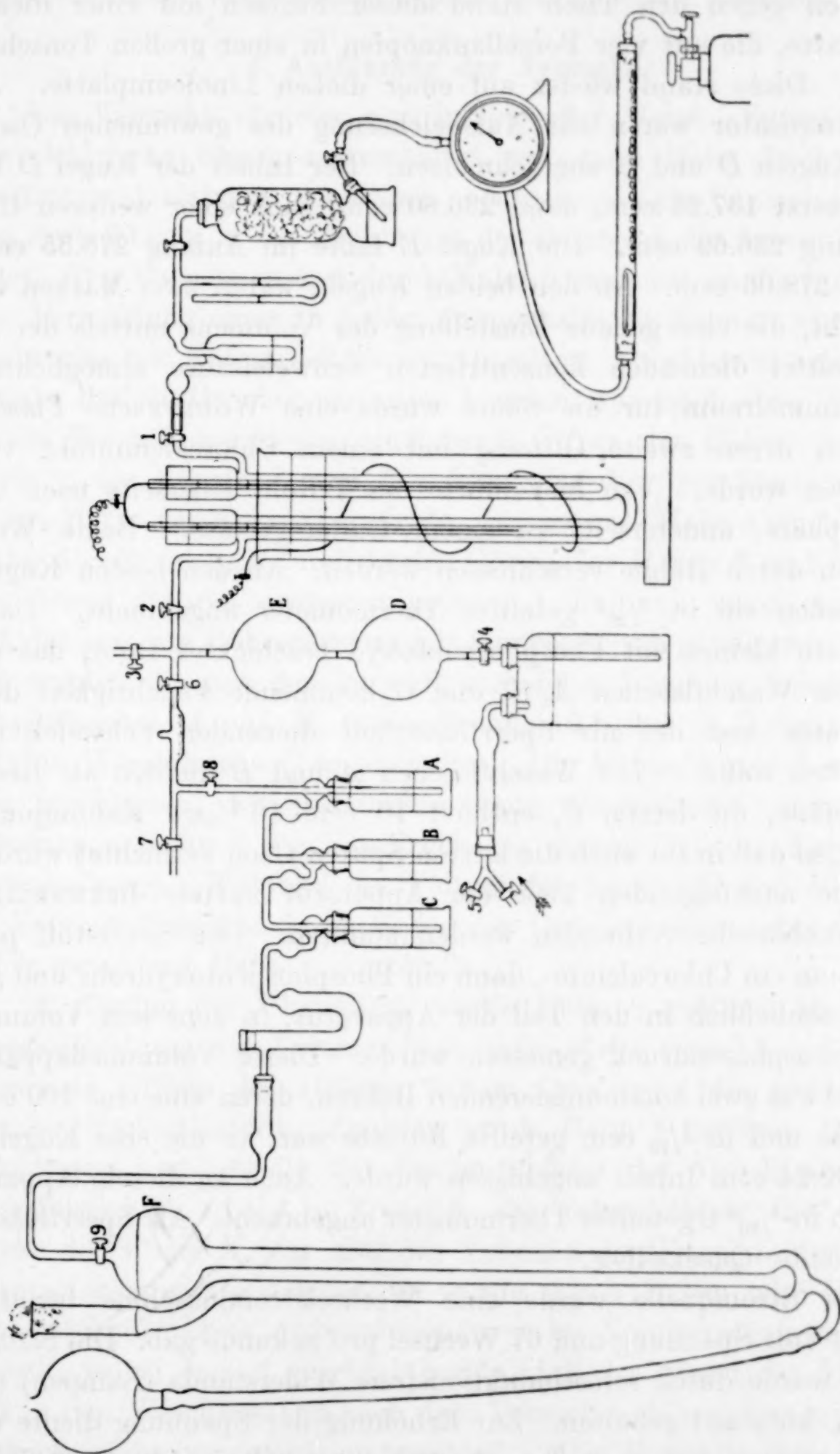


Fig. 1.

¹ Ber. der Heidelberger Akad. der Wissenschaften 1911, Nr. 19.

Figur ersichtlich. Er wurde mittels einer Eis-Kochsalzmischung in einem Stutzen auf Temperaturen von etwa -15° abgekühlt. Zur Isolation gegen den Tisch stand dieser Stutzen auf einer dicken Glasplatte, die auf vier Porzellanknöpfen in einer großen Tonschale ruhte. Diese stand wieder auf einer dicken Linoleumplatte. An den Ozonisor waren zur Aufspeicherung des gewonnenen Ozons zwei Kugeln *D* und *E* angeschmolzen. Der Inhalt der Kugel *D* betrug zuerst 137.26 ccm, dann 236.80 ccm, nach einer weiteren Umänderung 236.69 ccm. Die Kugel *E* faßte im Anfang 278.35 ccm, später 278.06 ccm. An den beiden Kugeln waren zwei Marken angebracht, die eine genaue Einstellung des Volumens mittels der als Sperrmittel dienenden konzentrierten Schwefelsäure ermöglichten. Als Sammelraum für die Säure wurde eine Woulffsche Flasche benützt, deren zweite Öffnung mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen wurde. Von hier führte ein T-Rohr einerseits nach der Atmosphäre, andererseits zu einem Gummigebläse. Beide Wege konnten durch Hähne verschlossen werden. An den beiden Kugeln war außen ein in $\frac{1}{20}^{\circ}$ geteiltes Thermometer angebracht. Dann folgte ein kleines mit Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr, das die von den Waschflaschen *A*, *B* und *C* kommende Feuchtigkeit dem Ozonisor und der als Sperrflüssigkeit dienenden Schwefelsäure fernhalten sollte. Die Waschflaschen *A* und *B* dienten als Reaktionsgefäße, die letzte, *C*, enthielt 10 ccm 10 %ige Kaliumjodidlösung, so daß in ihr auch die letzten Spuren Ozon vernichtet wurden und die nachfolgenden Teile der Apparatur mittels dickwandiger Gummischläuche verbunden werden konnten. Der Sauerstoff passierte nun ein Chlorcalcium-, dann ein Phosphorpentoxydrohr und gelangte schließlich in den Teil der Apparatur, in dem sein Volumen bei Atmosphärendruck gemessen wurde. Dieser Volummeßapparat bestand aus zwei kommunizierenden Röhren, deren eine eine 100 ccm fassende und in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte Bürette war, an die eine Kugel *F* von 190.24 ccm Inhalt angeblasen wurde. Auch an diesem Apparat war ein in $\frac{1}{20}^{\circ}$ C geteiltes Thermometer angebracht. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber.

Als Stromquelle wurde eine Wechselstrommaschine benutzt, die 290 Volt Spannung und 67 Wechsel pro Sekunde gab. Die Stromstärke wurde durch selbstinduktionsfreie Widerstände (Lampen) auf 1 Amp. konstant gehalten. Zur Erhöhung der Spannung diente ein Transformator mit dem Transformationsverhältnis 110:8000 Volt. Die Sekundärspule dieses Transformators wurde direkt mit dem

Ozonisator verbunden. Am Ozonisator herrschte die Spannung 8800 Volt. Durch diese Anordnung wurden die elektrischen Bedingungen während aller Versuche praktisch konstant gehalten.

2. Ausführung der Versuche.

Die Versuche verliefen nun in folgender Weise. Zuerst wurde der elektrische Strom eingeschaltet und dann Hahn 1, 2 und 3 geöffnet und Hahn 6 geschlossen. Nun wurde ein Sauerstoffstrom von etwa 20 ccm in der Minute aus der Bombe in die Apparatur geleitet. Der Ozonstrom trat durch Hahn 3 zunächst an die Luft aus. Zur Vermeidung eines zu hohen Ozongehalts im Zimmer wurde ein Becherglas mit Kaliumjodidlösung vorgelegt. Sobald man annehmen konnte, daß die Ozonkonzentration konstant war (nach etwa 10 Min.), wurde Hahn 3 geschlossen und durch Öffnen der Hähne 4 und 5 Ozon in die Kugeln *E* und *D* geleitet, bis die Sperrflüssigkeit die untere Marke der Kugel *D* erreichte. Dann wurde Hahn 4 geschlossen, Hahn 6 geöffnet und durch kurzes Öffnen der Hähne 7 und 8 Ozon aus diesen Röhren austreten gelassen. Dadurch wurde erreicht, daß das gesamte Röhrensystem mit frischem Ozon gefüllt war. Hierauf wurden die mit den zu untersuchenden Lösungen beschickten Waschflaschen *A* und *B*, sowie die mit 10 %iger Jodkaliumlösung gefüllte Waschflasche *C* angeschaltet. Die Hähne 2 und 1 wurden nun geschlossen, der elektrische Strom ausgeschaltet und durch Öffnen von Hahn 3 der Überdruck aus diesem Teil der Apparatur herausgelassen. Während des Füllens der Kugeln *D* und *E* wurde im Volummeßapparat durch Heben der Quecksilberbirne das Quecksilber genau auf Hahn 9 eingestellt.

Zu Beginn des Überleitens wurde Hahn 8 geöffnet, dann die Quecksilberbirne des Volummeßapparates etwas gesenkt und durch langsames Öffnen des Hahnes 9 dem Ozonstrom die gewünschte Geschwindigkeit erteilt. Zugleich wurde Hahn 4 geöffnet, Hahn 5 geschlossen und mittels des Gummigebläses der Druck über der Sperrflüssigkeit erhöht. Erreichte die Schwefelsäure die untere Marke der Kugel *E*, war also das Volumen der Kugel *D* durch die Absorptionsapparate geleitet, so wurde durch Heben oder Senken der Quecksilberbirne Atmosphärendruck im Volummeßapparat hergestellt, wobei darauf geachtet wurde, daß der Stand der Flüssigkeit in den Waschflaschen nach dem Versuch sich von dem vor dem Versuch nicht wesentlich unterschied. Die Waschflaschen *A*, *B* und *C* wurden nun abgenommen und durch Titration mittels Natrium-

thiosulfatlösung die Konzentrationsänderung der in ihnen enthaltenen Lösungen bestimmt.

Sollte bei Temperaturen unter 0° gearbeitet werden, so wurden die Absorptionsapparate nach Einstellen des Nullpunktes im Volummeßapparat durch Eis-Kochsalzmischung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach beendetem Versuch wurden sie aus der Kältemischung herausgenommen. Das Gasvolumen am Volummeßapparat wurde erst dann abgelesen, wenn die Waschflaschen wieder Zimmertemperatur angenommen hatten.

Das in der Kugel *E* befindliche Ozon wurde zur Bestimmung des Prozentgehaltes des angewandten Ozons benützt. Zu diesem Zwecke wurde zuerst das gesamte Röhrensystem der Apparatur wieder — wie oben beschrieben — mit frischem Ozon gefüllt, und dann mittels des Gummigebläses das in der Kugel *E* befindliche Ozon in die mit 10 %iger Kaliumjodidlösung beschickten Waschflaschen *A* und *B* gedrückt. Die Verbindung mit dem Volummeßapparat wurde durch Ausschalten der Waschflasche *C* unterbrochen. Der Inhalt der Waschflaschen *A* und *B* wurde nach dem Versuch zusammengegossen und die in diesem ausgeschiedene Jodmenge nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure titriert. Hieraus wurde die Menge des angewandten Ozons unter der Annahme, daß diese Reaktion nach der Oxydationszahl 1 verläuft, berechnet. Diese Bestimmung des Prozentgehaltes des angewandten Ozons erfolgte bei jedem einzelnen Versuch. Zum Unterschied der zum Versuch benützten Kugel *D*, „der Versuchskugel“, führt in den folgenden Tabellen die zur Gehaltsbestimmung verwandte Kugel *E* die Bezeichnung „Kontrollkugel“.

3. Berechnung der Versuche.

Der Inhalt der Kugel *D* und *E* sei *d* und *e*. Beträgt der Ozon-gehalt der Kugel *D* unter Normalbedingungen *m* ccm, so enthält die Kugel *E* unter der Annahme, daß das in den beiden Kugeln befindliche Ozon die gleiche Konzentration besitzt — was später bestätigt wird —,

$$Q = \frac{m \cdot e}{d} \text{ ccm.}$$

Ist der Inhalt der Kugel *E* auf Normalbedingungen umgerechnet v_b , das am Volummeßapparat abgelesene Volumen ebenfalls unter Normalbedingungen v_g und

$$v_b - v_g = L,$$

so ist die Oxydationszahl

$$n = 1 + \frac{2L}{Q}.$$

Die so berechnete Oxydationszahl führt in dieser Arbeit die Bezeichnung: „unkorrigierte Oxydationszahl“. Es mußte nämlich eine Korrektur dieser Zahl eintreten, da Vorversuche zeigten (Tab. 4), daß trotz der zwischen Waschflasche *C* und Volummeßapparat eingeschalteten Trockenvorrichtungen der Sauerstoff eine geringe Menge Feuchtigkeit mitreißt. Das Gasvolumen im Volummeßapparat ist also um diesen Betrag *k* zu groß. Die „korrigierte Oxydationszahl“ ist demnach

$$n' = 1 + \frac{2(L - k)}{Q}.$$

Hieraus und aus der Zahl der oxydierten Äquivalente der Versuchslösung läßt sich der Prozentgehalt des angewandten Ozons zurückberechnen. Und zwar entsprechen je einem Äquivalent oxydierter Substanz $\frac{1}{2n'}$ Moleküle Ozon. In den folgenden Tabellen ist der auf diese Weise berechnete Prozentgehalt zum Vergleich neben den durch direkte Bestimmung gefundenen Wert gestellt. Auf diese Weise konnte jeder Versuch in sich kontrolliert werden.

II. Vorversuche.

Zuerst wurde geprüft, ob in den beiden Kugeln nach der Füllung Ozon von gleicher Konzentration vorhanden ist. Zu diesem Zweck wurden die beiden Kugeln mit Ozon gefüllt und nacheinander in 10 %ige Kaliumjodidlösung geleitet. Das Resultat zeigt Tabelle 2. In Reihe 1 ist die Versuchsnummer aufgezeichnet. Reihe 2 und 5 geben den Inhalt der übergeleiteten Kugeln, reduziert auf 0° und 760 mm Quecksilber, Reihe 3 und 6 die Anzahl Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung, die zum Titrieren des ausgeschiedenen Jods nötig waren, und Reihe 4 und 7 den hieraus berechneten Prozentgehalt des in den beiden Kugeln befindlichen Ozons; in der letzten Reihe 8 ist unter Δ die Differenz der beiden Prozentgehalte angeführt. Sie beträgt im höchsten Fall ± 0.20 , liegt also innerhalb der Versuchsfehler.

Tabelle 2.

Versuchsnummer:	87	85	158 ¹
Zuerst übergeleitete Kugel; Inhalt ccm	212.7	212.5	251.8
ccm 0.0482 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg.	13.60	24.05	14.20
% O ₃	3.45	6.11	6.02
später übergeleitete Kugel; Inhalt ccm	249.8	249.6	214.4
ccm 0.0482 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg.	16.70	28.10	12.40
% O ₃	3.43	5.98	6.22
Δ	+0.02	+0.13	-0.20

¹ Normalität der angewandten Natriumthiosulfatlösung 0.0953.

Bei diesen Versuchen wurde der Inhalt der beiden Kugeln unmittelbar hintereinander übergeleitet. Während späterer Versuche aber blieb unter Umständen das Gas der einen Kugel längere Zeit mit der als Sperrmittel verwandten Schwefelsäure in Berührung, als das der anderen. Es mußte daher untersucht werden, ob durch die Säure keine zersetzende Wirkung auf das Ozon ausgeübt wird. Deshalb wurde nach Füllen der Kugeln mit Ozon der Inhalt der einen Kugel sofort, der der anderen Kugel nach einiger Zeit in neutrale Jodkaliumlösung geleitet. Das Resultat dieser Versuche zeigt Tabelle 3, die sich von Tabelle 2 in ihrer Anordnung nur durch das Hinzukommen einer weiteren Reihe 9 unterscheidet. In ihr ist der Zeitunterschied aufgezeichnet, der zwischen dem Überleiten der beiden Kugeln bestand.

Tabelle 3.

Versuchsnummer:		112 ¹	69	81
zuerst übergeleitete Kugel; Inhalt ccm		213.0	126.5	213.3
ccm 0.0482 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg.		17.85	15.60	31.10
% O ₃		6.21	6.66	7.87
später übergeleitete Kugel; Inhalt ccm		250.4	256.6	253.6
ccm 0.0482 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg.		20.8	29.00	22.05
% O ₃		6.16	6.10	4.69
Δ		+0.05	+0.56	+3.18
Zeitunterschied zwischen dem Überleiten		ca. 30 Min.	ca. 20 h	ca. 38 h

Im Verlauf einer Stunde und wahrscheinlich noch länger bleibt also der Prozentgehalt des Ozons auch bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure praktisch ungeändert; daß er bei tagelangem Stehen langsam herabsinkt, ist für die folgenden Versuche ohne Belang.

Wie bereits Seite 175 erwähnt, ist das am Volummeßapparat gemessene Gasvolumen stets größer als das vor dem Überleiten in den Kugeln *D* oder *E* abgemessene Volumen. Die Ursache hiervon ist ein geringer Gehalt an Wasserdampf, den das in den Kugeln völlig trockene Gas beim Durchleiten durch die mit wäßriger Lösung gefüllten Waschflaschen aufnimmt, und den das Gas beim Durchleiten durch das Chlorealcium- und Phosphorpentoxydrohr nicht vollständig abgibt. Die Größe dieser Volumzunahme wurde in der Weise bestimmt, daß nicht ozonisierter Sauerstoff aus den Kugeln durch die Waschflaschen und Trockenröhren in der gleichen Weise wie bei den späteren Versuchen durchgeleitet wurde. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt die folgende Tabelle 4, in der die erste Spalte

¹ Bei diesem Versuch war die Normalität der Natriumthiosulfatlösung 0.0662.

die zum Überleiten des Kugelinhalts benötigte Zeit, Spalte 2 das am Volummeßapparat abgelesene Volumen des Gases v_g , reduziert auf 0° und 760 mm Quecksilber, Spalte 3 das ebenfalls auf Normalbedingungen bezogene Volumen der übergeleiteten Kugel v_b , und Spalte 4 die Differenz $v_g - v_b = k$ angibt.

Tabelle 4.

Zeit	v_g	v_b	k
7 Min.	212.48	212.20	+0.28
6 Min.	249.58	249.10	+0.48
5 Min.	211.88	211.33	+0.55
11 Min.	213.30	213.28	+0.02
15 Min.	251.66	250.62	+1.04
3 Min.	213.24	212.55	+0.69
4 Min.	250.35	249.85	+0.50

Die Differenz schwankt je nachdem, ob der Versuch mit frisch eingefüllten oder schon stark verbrauchten Trockenmitteln gemacht wurde. Es wurden daher eine Anzahl Versuche unter möglichst verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Der Mittelwert sämtlicher Bestimmungen gibt 0.51 ccm. Um diesen Betrag wird also das Gasvolumen im Volummeßapparat zu groß gefunden.

III. Versuchsergebnisse.

1. Neutrale Kaliumjodidlösung.

In die drei Waschflaschen kamen je 10 ccm einer 10 %igen Kaliumjodidlösung.

Die folgenden Tabellen enthalten in der ersten Reihe die Versuchsnummer, in der zweiten Reihe den auf 0° und 760 mm Quecksilber reduzierten Inhalt der Kontrollkugel (v_k), in der dritten die Anzahl Kubikzentimeter Natriumthiosulfat, die zur Titration des durch das Ozon der Kontrollkugel ausgeschiedenen Jods nötig waren, in der vierten die aus der Kontrollkugel berechnete Anzahl Kubikzentimeter Ozon in der Versuchskugel Q . Reihe 5 gibt das auf 0° und 760 mm Quecksilber reduzierte Volumen der Versuchskugel (v_b), Reihe 6 das abgelesene Volumen am Volummeßapparat, ebenfalls uner Normalbedingungen (v_g), Reihe 7 die Differenz L zwischen diesen beiden Werten. Dann folgt in Reihe 8 und 9 die unkorrigierte (n) und korrigierte (n') Oxydationszahl, in Reihe 10 die Anzahl Kubikzentimeter Thiosulfat, die zur Titration des durch das Ozon der Versuchskugel ausgeschiedenen Jods nötig waren. Reihe 11 enthält den aus der Kontrollkugel v_k , Reihe 12 den aus der Versuchskugel v_b berechneten Prozentgehalt des Ozons.

Tabelle 5.

Versuchsnummer:	87 ¹	86 ¹	158	85 ¹	157	131	160
v_k	212.72	213.42	251.84	212.48	254.90	254.22	251.41
ccm 0.0953 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -							
Lsg. für v_k	13.60	22.40	14.20	24.05	15.60	17.45	19.15
Q	8.63	14.21	12.89	15.26	14.16	15.84	17.39
v_b	249.85	250.71	214.37	249.63	216.97	216.40	214.01
v_g	250.12	251.00	214.93	250.01	217.47	216.65	214.57
L	-0.27	-0.29	-0.56	-0.38	-0.50	-0.25	-0.56
n	0.937	0.959	0.913	0.950	0.929	0.968	0.935
n'	1.05	1.03	0.992	1.02	1.00	1.03	0.994
ccm 0.0953 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -							
Lsg. für v_b	16.70	25.65	12.40	28.10	13.95	14.65	16.65
% O_3 aus v_k	3.45	5.67	6.02	6.11	6.53	7.33	8.13
% O_3 aus v_b	3.43	5.36	6.22	5.98	6.85	7.00	8.35

Der Mittelwert sämtlicher korrigierten Oxydationszahlen ist 1.017: dies zeigt, daß es berechtigt ist, sich bei der quantitativen Bestimmung des Ozons einer neutralen Kaliumjodidlösung zu bedienen. Jedoch gilt dies nur für verdünntes Ozon ($< 20\%$). Je hochprozentiger das angewandte Ozon ist, desto größer wird die OH' -Konzentration bei der Einwirkung auf die Kaliumjodidlösung. Mit der Konzentration der OH' -Ionen steigt aber — wie später bewiesen wird — die Oxydationszahl.

Bei Tabelle 6 kommt als weitere Rubrik noch die an den Absorptionsapparaten herrschende Temperatur hinzu.

Tabelle 6.

Versuchsnummer:	130	159
v_k	254.29	251.41
ccm 0.0953 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_k	12.55	19.15
Q	11.39	17.36
v_b	216.33	214.01
v_g	217.22	214.54
L	-0.89	-0.53
n	0.844	0.938
n'	0.933	0.997
ccm 0.0953 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_b	10.20	17.15
% O_3 aus v_k	5.27	8.12
% O_3 aus v_b	5.38	8.58
Temperatur der Absorptionsgefäße	-10°	-10°

Der Mittelwert der korrigierten Oxydationszahlen liegt also, wenn die Absorption bei -10° erfolgt, bei 0.965. Da die Versuche bei tiefer Temperatur sich nicht mit der gleichen Genauigkeit anstellen lassen wie die bei Zimmertemperatur, so liegt die Abweichung

¹ Bei diesen Versuchen betrug die Normalität der Natriumthiosulfatlösung 0.0482.

der Oxydationszahl von 1 noch innerhalb der Versuchsfehler. Ein Einfluß der Temperatur der Absorptionsgefäße auf den Reaktionsmechanismus konnte also in dem Temperaturintervall von $+20^{\circ}$ bis -10° nicht gefunden werden: Schwankungen der Außentemperatur üben daher auf die Oxydationszahl keinen Einfluß aus.

Die Einwirkung des Ozons erfolgt bei tiefer Temperatur ebenso, wie bei Zimmertemperatur, so schnell, daß die Hauptmenge des Ozons in der ersten Waschflasche reagiert, die zweite Flasche benötigt zur Entfärbung nur wenige Tropfen Natriumthiosulfatlösung.

2. Jodwasserstoffsäure.

Die Einwirkung von Ozon auf Jodwasserstoff untersuchte zuerst BRODIE¹: in verdünnten Lösungen erhielt er die Oxydationszahl 1,5, bei konzentrierten 1,9. Er beobachtete auch eine Abhängigkeit der Oxydationszahl von der Temperatur, bei 0° stieg der Wert auf 2,4. Diese Versuche wurden von mir wiederholt.

Zur Verwendung gelangte 58 % Jodwasserstoffsäure von MERCK, die durch Verdünnen mit Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht wurde. Bei sämtlichen Versuchen dieser Art wurden die Waschflaschen A und B mit einer bestimmten Anzahl (8 bis 20 ccm) Kubikzentimeter Jodwasserstoffsäure gefüllt und gleichzeitig eine Flasche, gefüllt mit derselben Anzahl Kubikzentimeter gleichprozentiger Jodwasserstoffsäure, unter den nämlichen Lichtverhältnissen aufgestellt. Die durch die Titration dieser Vergleichslösung verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung wurde als Korrektur abgezogen.

Vorversuche ergaben, daß Sauerstoff allein auf Jodwasserstoffsäure keine oxydierende Wirkung ausübt.

In der folgenden Tabelle 7 ist in der letzten Reihe die Konzentration der Jodwasserstoffsäure angegeben.

Die Versuche ergeben, daß die Oxydationszahl von der Konzentration der Lösung an Jodwasserstoff abhängt. Je mehr Jodwasserstoffsäure die Lösung enthält, desto näher liegt die Oxydationszahl an 3. Bei der 58 %igen Jodwasserstoffsäure erreicht sie den Wert 2,4. Hingegen ist, wie der Vergleich der mit nahe gleichkonzentrierter Jodwasserstoffsäure angestellten Versuche 105, 106 und 62 zeigt, die Oxydationszahl im untersuchten Bereich von der Konzentration des Ozons unabhängig.

¹ l. c.

Tabelle 7.

Versuchsnummer: 65	133 ¹	105 ²	106 ²	62	61	104	113 ²	
v_k	126.31	255.16	250.87	249.76	125.76	125.33	253.58	249.58
ccm 0.0482 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg.								
für v_k	17.75	18.10	11.70	20.95	20.65	16.70	20.35	23.60
Q	19.43	16.43	7.38	13.22	22.60	18.28	12.84	14.89
v_b	256.15	217.20	213.42	212.48	255.04	254.16	215.73	212.32
v_g	252.35	213.05	210.94	208.09	246.87	248.92	209.33	202.53
L	+3.80	+4.15	+2.48	+4.39	+8.17	+5.24	+6.40	+9.79
n	1.39	1.51	1.67	1.66	1.72	1.57	2.00	2.31
n'	1.44	1.57	1.81	1.74	1.76	1.63	2.08	2.38
ccm 0.0482 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg.								
für v_b	50.90	23.70	17.55	31.65	71.45	54.60	39.30	52.90
$\%_0$ O ₃ aus v_k	7.58	7.57	3.46	6.22	8.87	7.19	5.96	7.01
$\%_0$ O ₃ aus v_b	7.46	7.42	3.37	6.20	8.59	7.12	6.50	7.77
Konzentration d. angew. HJ	3 $\frac{1}{2}$ $\%_0$	6 $\%_0$	12 $\%_0$	12 $\%_0$	13 $\%_0$	16 $\%_0$	29 $\%_0$	58 $\%_0$

Die Oxydationszahl ist ferner abhängig von der Temperatur, die an den Absorptionsapparaten herrscht. Tiefe Temperatur begünstigt die Anlagerung. Die bei diesem Versuch angewandte Jodwasserstoffsäure war 58 %ig.

Tabelle 8.

Versuchsnummer:	114
v_k	249.58
ccm 0.0662 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg. für v_k	28.90
Q	18.24
v_b	212.32
v_g	197.33
L	+14.99
n	2.64
n'	2.70
ccm 0.0662 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg. für v_b	66.00
% O ₃ aus v_k	8.39
% O ₃ aus v_b	8.35
Temperatur der Absorptionsgefäße	-7°

In dieser Lösung wird also Ozon fast quantitativ angelagert.

Bei den folgenden Versuchen wurde zur Jodwasserstoffsäure noch Schwefelsäure hinzugegeben, und zwar in einer solchen Konzentration, daß — wie Vorversuche zeigten — beim Zusammengießen der Lösungen keine Jodausscheidung eintrat.

¹ Normalität der Na₂S₂O₃-Lsg. 0.0953.

² Bei diesen Versuchen betrug die Normalität der Natriumthiosulfatlösung 0.0662.

Die folgende Tabelle 9 unterscheidet sich von den vorhergehenden durch eine weitere Reihe, die die Konzentration der Versuchslösung an Schwefelsäure angibt.

Tabelle 9.

Versuchsnummer:		66	119	70
ccm 0.0482 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_k	v_k	126.09	250.85	125.20
	Q	19.75	26.25	15.40
	Q	21.62	16.56	16.86
	v_b	255.70	213.40	253.88
	v_g	249.31	207.26	240.97
	L	+6.39	+6.14	+12.91
	n	1.59	1.74	2.53
ccm 0.0482 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_b	n'	1.64	1.80	2.59
	v_b	65.70	39.65	80.35
	$\% \text{ O}_3$ aus v_k	8.45	7.76	6.64
	$\% \text{ O}_3$ aus v_b	8.46	7.66	6.95
	Konzentration der Lösung an HJ	6%	6%	29%
	Konzentration der Lösung an H_2SO_4	1 n.	4 n.	1 n.

Auch bei Zusatz von Schwefelsäure zu Jodwasserstoff tritt, wie ein Vergleich dieser Zahlen mit denen der Tabelle 7 lehrt, mit Zunahme der H^+ -Konzentration eine Erhöhung der Oxydationszahl ein.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen nochmals kurz zusammengefaßt. Tabelle 10 zeigt die Änderung der Oxydationszahl mit der Jodwasserstoffkonzentration;

Tabelle 10.

HJ-Konzentration . . .	$3\frac{1}{2}\%$	6%	12%	16%	29%	58%
Korrig. Oxyd.-Zahl . . .	1.44	1.57	1.74	1.63	2.08	2.38

Tabelle 11 die Unabhängigkeit von der Ozonkonzentration:

Tabelle 11.

Ozonkonzentration . . .	3.5	6.2	8.9
korrig. Oxyd.-Zahl . . .	1.81	1.74	1.76

Tabelle 12 die Änderung mit der Temperatur;

Tabelle 12.

Temperatur	+21°	—7°
korrig. Oxyd.-Zahl . . .	2.38	2.70

Aus Tabelle 13 endlich geht hervor, daß bei gleicher J^+ -Konzentration die Oxydationszahl eine Funktion der H^+ -Konzentration ist.

Tabelle 13.

J'-Konzentration . . .	1 n	1 n	1 n
H'-Konzentration . . .	1 n	2 n	5 n
korrig. Oxyd.-Zahl . . .	1.57	1.64	1.80
J'-Konzentration . . .	2 n	2 n	
H'-Konzentration . . .	2 n	3 n	
korrig. Oxyd.-Zahl . . .	2.08	2.59	

3. Zusatz von Salzen zu Kaliumjodidlösung.

Es wurde ferner untersucht, wie der Reaktionsverlauf durch Zusatz von Salzen geändert wird, welche mit dem beim Einleiten von Ozon in Kaliumjodidlösung entstehenden OH' in Reaktion treten und dadurch die OH'-Konzentration vermindern, oder infolge hydrolytischer Spaltung der Lösung von vornherein einen gewissen OH'-Gehalt verleihen. Die zugesetzten Salze mußten gegen Ozon vollkommen indifferent sein. Es wurden folgende Salze genommen. Kristallisiertes Natriumkarbonat, Magnesiumsulfat, Kaliumbikarbonat und Zinksulfat. Die zum Versuch verwandten Lösungen waren sowohl an Kaliumjodid als am zugesetzten Salz 10 %ig.

Zusatz von Natriumkarbonat.

Daß in diesen Lösungen die Oxydationszahlen nahe an 1 liegen, hatte bereits G. LECHNER¹ festgestellt. Dies wird durch die folgenden Versuche bestätigt. Die Waschflaschen A und B enthielten je 2 g kristallisiertes Natriumkarbonat, 2 g Kaliumjodid und 20 ccm Wasser, Waschflasche C, wie immer, 10 ccm einer 10 %igen Kaliumjodidlösung.

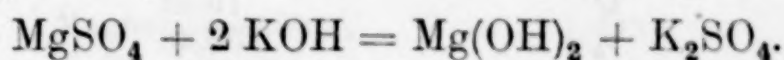
Tabelle 14.

Versuchsnummer:	89	90	59
v_k	213.04	212.11	125.43
ccm 0.0482 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_k	25.60	27.25	18.55
Q	16.24	17.29	20.30
v_b	250.42	249.33	254.36
v_g	251.11	249.56	255.25
L	-0.69	-0.23	-0.89
n	0.915	0.973	0.912
n'	0.978	1.03	0.962
ccm 0.0482 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_b	27.95	32.40	37.10
% O_3 aus v_k	6.49	6.90	7.98
% O_3 aus v_b	6.16	7.01	8.18

¹ G. LECHNER, Z. f. Elektrochem. 17 (1911), 412 bis 414.

Zusatz von Magnesiumsulfat.

Hier tritt an Stelle der beim Einleiten von Ozon in reine Kaliumjodidlösung gebildeten Kalilauge Magnesiumhydroxyd, entsprechend der Gleichung:



Der Waschflasche *A*, die 2 g Magnesiumsulfat, 2 g Kaliumjodid und 20 ccm Wasser enthielt, folgten die zwei mit 10 %iger Kaliumjodidlösung beschickten Waschflaschen *B* und *C*. Die gefundenen Resultate gibt Tabelle 15 wieder.

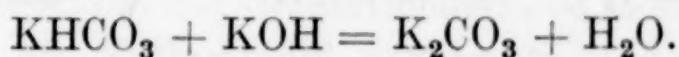
Tabelle 15.

Versuchsnummer:		97	98
ccm 0.0662 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg. für v_k	v_k	249.67	211.75
	Q	25.60	21.35
	Q	16.18	18.64
	v_b	212.40	248.91
	v_g	212.54	249.42
	L	—0.14	—0.51
	n	0.983	0.945
	n'	1.05	1.00
	ccm 0.0662 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg. für v_b	22.35	25.00
	% O ₃ aus v_k	7.62	7.49
	% O ₃ aus v_b	7.44	7.46

Die Werte unterscheiden sich auch hier nicht wesentlich von den in neutraler Kaliumjodidlösung gefundenen Oxydationszahlen.

Zusatz von Kaliumbikarbonat.

Die beim Einleiten von Ozon in neutrale Kaliumjodidlösung entstehende Kalilauge wirkt auf das gelöste Kaliumbikarbonat nach folgender Gleichung ein:



An Stelle von Kalilauge tritt also Kaliumkarbonat und hierdurch wird die OH'-Konzentration der Lösung stark zurückgedrückt.

Ein Vorversuch zeigte, daß bereits beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine Kaliumbikarbonatlösung merkliche Mengen von Kohlensäure mitgerissen werden. Um daraus entstehende Fehler (falsche Ablesung am Volummeßapparat) zu vermeiden, wurde die Waschflasche *B* mit 20 ccm konzentrierter Kalilauge gefüllt. Waschflasche *A* enthielt die an Kaliumjodid und an Kaliumbikarbonat 10 %ige Lösung, Waschflasche *C* 10 %ige Kaliumjodidlösung.

Tabelle 16.

Versuchsnummer:		94	95
	v_k	213.09	249.23
ccm 0.0482 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_k		30.60	36.35
	Q	19.42	16.69
	v_b	250.48	213.01
	v_g	250.40	213.42
	L	+0.08	-0.41
	n	1.01	0.950
	n'	1.06	1.01
ccm 0.0482 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_b		36.20	31.00
	$\% \text{ O}_3$ aus v_k	7.75	7.84
	$\% \text{ O}_3$ aus v_b	7.36	7.78

Auch die hier gefundenen Oxydationszahlen sind nicht sehr verschieden von den in neutraler Jodkaliumlösung erhaltenen Werten.

Zusatz von Zinksulfat.

Bei diesen Versuchen tritt an Stelle der Kalilauge Zinkhydroxyd:

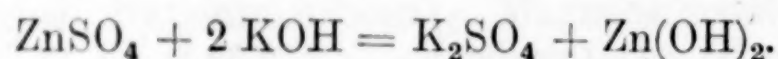


Tabelle 17.

Versuchsnummer:		91	92	102 ¹
	v_k	212.76	212.19	251.90
ccm 0.0482 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_k		24.40	19.80	20.60
	Q	15.48	12.57	13.00
	v_b	250.10	249.26	214.30
	v_g	249.44	249.00	213.87
	L	+0.66	+0.26	+0.43
	n	1.11	1.04	1.07
	n'	1.14	1.12	1.14
ccm 0.0482 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_b		30.50	27.20	20.30
	$\% \text{ O}_3$ aus v_k	6.19	5.03	6.07
	$\% \text{ O}_3$ aus v_b	5.77	5.26	6.14

Die Oxydationszahlen liegen hier sämtlich über 1.1: es findet demnach eine Anlagerung statt, allerdings lange nicht in dem Maße, wie bei Jodwasserstoffsäure.

Im folgenden sind die Ergebnisse dieser Versuche nochmals zusammengefaßt. Die Tabelle enthält die Mittelwerte der Oxydationszahlen, die Zusätze sind nach steigender H-Konzentration der Lösung geordnet. Das Ansteigen der Oxydationszahl mit wachsender H-Konzentration ist nur schwach, aber doch deutlich erkennbar.

¹ Normalität der Natriumthiosulfatlösung 0.0662.

Tabelle 18:

Zusatz:	n'
Natriumkarbonat.	0.990
kein Zusatz	1.017
Magnesiumsulfat	1.025
Kaliumbikarbonat	1.035
Zinksulfat	1.13

In stärker alkalischer Lösung tritt wieder eine Erhöhung der Oxydationszahl über 1 hinaus ein. Der höchste beobachtete Wert betrug 1,26.¹ Erhöht man die Alkalität noch weiter, so sinkt die Oxydationszahl, indem dann der katalytische Zerfall (Oxydationszahl 0) gegenüber der oxydierenden Wirkung immer mehr überwiegt.²

4. Ozon und Jodat.

Die Versuche wurden mit neutraler, saurer und alkalischer Kaliumjodatlösung ausgeführt. Die Konzentration der hierbei angewandten Lösungen wurde bei allen Versuchen dadurch bestimmt, daß von der betreffenden Kaliumjodatlösung zweimal je 10 ccm entnommen wurden. Die ersten 10 ccm wurden nach dem Ansäuern mit Jodkalium versetzt und mit Natriumthiosulfatlösung titriert (in den Tabellen wird diese Lösung als „Probelösung“ bezeichnet). Die anderen 10 ccm wurden in die Waschflasche *A* gegeben und zum Versuch benützt.

Falls überhaupt eine Einwirkung von Ozon auf Kaliumjodat stattfand, war nur die Bildung von Kaliumperjodat zu erwarten. Nach dem Versuch wurde daher zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Kaliumperjodats die Versuchslösung in zwei Teile geteilt: in dem einen Teil wurde die Gesamtmenge Jod, soweit sie in höherer Oxydationsstufe als Kaliumjodid vorhanden und daher mit Thiosulfat titrierbar war, bestimmt, im zweiten wurde die Jodmenge gemessen, die in höherer Oxydationsstufe als Kaliumjodat in der Lösung enthalten war.

Zu diesem Zwecke wurde die Lösung nach dem Versuch in einem Meßkolben auf 25 ccm aufgefüllt; 10 ccm dieser Lösung wurden, wie die Probelösung, angesäuert, mit Kaliumjodid versetzt und mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Das Resultat gab dann, auf das

¹ FR. BENCKER, Dissertation Freiburg i. B. 1916.

² TRAUBE, *Ber.* 45 II (1912), 2202.

Gesamtvolumen umgerechnet, die in der Lösung vorhandene Gesamtmenge Jodat und Perjodat an.

10 weitere Kubikzentimeter wurden, wenn es sich um neutrale oder saure Jodatlösungen handelte, mit Natriumbikarbonat im Überschuß versetzt, hierzu wurde Jodkalium hinzugegeben und die allenfalls auftretende Jodmenge mit $\frac{1}{10}$ n. arseniger Säure titriert. Reagierte die Lösung alkalisch, so wurde sie mit verdünnter Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert und mit konzentrierter Natriumbikarbonatlösung versetzt. Dann erst wurde Kaliumjodid hinzugegeben. Die verbrauchte Menge arseniger Säure gab die anwesende Menge Kaliumperjodat an, da Kaliumjodat nicht mit arseniger Säure reagiert.¹

Vorversuche zeigten, daß das Ozon durch Kaliumjodat während der Zeitdauer eines Versuches nicht quantitativ zerstört wird: das über der Jodatlösung stehende Gas ist immer noch stark ozonhaltig. Um nun dasjenige Ozon, das mit dem Jodat in Waschflasche A nicht in Reaktion getreten ist, zu bestimmen, wurde — nach der Ablesung am Volummeßapparat — Hahn 7 geöffnet und die Verbindung mit dem Volummeßapparat unterbrochen. Dann wurde von Hahn 7 aus mittels Gummigebläses Luft durch die Waschflaschen hindurchgedrückt. Die Waschflaschen B und C waren mit 10 %iger Kaliumjodidlösung beschickt. Sie enthielten am Schluß des Versuches die Menge Ozon, die mit dem Jodat nicht in Reaktion getreten war. Die Titration der Waschflaschen B und C erfolgte getrennt von der der Waschflasche A und mußte, wenn keinerlei Reaktion zwischen Ozon und Jodat eingetreten war, diejenige Anzahl Kubikzentimeter Ozon angeben, die aus der direkten Prozentgehaltsbestimmung des Ozons berechnet werden konnte. Gegen neutrale und saure Kaliumjodatlösung erwies sich Ozon als indifferent.²

Ozon und alkalische Kaliumjodatlösung.

In alkalischer Lösung wird Kaliumjodat von Ozon oxydiert. Versuche wurden in folgenden drei Lösungen angestellt:

10 ccm gesättigter Kaliumjodatlösung wurden mit 10 %iger Kaliumkarbonatlösung, mit 5 %iger Kalilauge und mit 10 %iger

¹ TREADWELL, *Lehrbuch der analyt. Chemie*, 5. Aufl. 1911 (Leipzig, FR. DEUTIKE), Bd. II, 551.

² Näheres s. FR. BENCKER, Dissertation, Freiburg i. B. 1916.

Kalilauge auf 100 ccm aufgefüllt, und je 10 ccm dieser Lösungen zum Versuch verwandt.

In der folgenden Tabelle 19 ist in der letzten Reihe die Konzentration der Versuchslösung an Kaliumkarbonat, bzw. an Kalilauge angegeben.

Tabelle 19.

Versuchsnummer:	139 ¹	126	137 ¹	122
v_k	253.00	251.20	253.88	249.32
ccm 0.0662 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für v_k	8.60	24.75	9.10	32.10
Q	7.81	15.62	8.26	20.25
v_b	215.36	213.70	216.11	212.11
v_g	216.70	214.80	217.48	213.72
L	-1.34	-1.10	-1.37	-1.61
n	0.657	0.859	0.669	0.841
n'	0.787	0.925	0.792	0.891
ccm 0.0662 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. f. Probelsg.	17.30	33.80	17.40	35.55
ccm 0.0662 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. für Versuchslsg. Waschfl. A	17.50	43.30	22.00	44.80
ccm 0.1 n. As_2O_3 -Lsg. für Versuchslsg. Waschfl. A	nicht geprüft	nicht geprüft	3.90	nicht geprüft
ccm 0.0662 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. f. Waschflasche B und C	7.20	8.05	2.78	13.45
$\% \text{O}_3$ aus v_k	3.62	7.31	3.83	9.55
$\% \text{O}_3$ aus v_b	4.65	6.59	4.04	8.95
Konzentration der angew. Versuchslsg. 10%ig an K_2CO_3		5%ig an KOH	5%ig an KOH	10%ig an KOH

Das Optimum der Einwirkung liegt bei 5 bis 10 %iger Kalilauge. Bei stärkeren Laugen wird Ozon bereits zu stark zersetzt, in der 10 %igen Kaliumkarbonatlösung zeigte sich nur eine sehr geringe Einwirkung. Die Reaktion verläuft langsam, ein großer Teil des Ozons (rund 40 bis 60 %) findet sich in den der Versuchslösung folgenden Kaliumjodidflaschen.

Die Abscheidung eines festen Salzes wurde bei diesen Versuchen nicht beobachtet. Da die Möglichkeit vorlag, daß die Einwirkung des Ozons bei einer Anreicherung von Perjodat aufhört, und daß dies noch früher eintritt, als das Löslichkeitsprodukt des Kaliumperjodats erreicht ist, wurde während 9 Stunden Ozon in eine alkalische Kaliumjodatlösung eingeleitet, jede Stunde 5 ccm der Lösung mittels Pipette herausgenommen und mit arseniger Säure titriert. Am Schluß des Einleitens war am Einleitungsrohr ein dünner Ring eines weißen Niederschlags bemerkbar, der sich aber beim Schütteln mit der Lösung leicht löste. Das Resultat dieses Versuches gibt die folgende Tabelle.

¹ Die Normalität der Natriumthiosulfatlösung betrug bei diesen Versuchen 0.0953.

Tabelle 20.

Beginn des Versuchs: 9 Uhr 45 Minuten.

1.	Prüfung mittels $\frac{1}{10}$ n. arseniger Säure	11 Uhr 57 Min.	verbraucht 4.70 ccm As_2O_3 .
2.	„ „ „ „	1 Uhr 12 „ „	7.20 „
3.	„ „ „ „	2 „ 13 „ „	9.50 „
4.	„ „ „ „	3 „ 10 „ „	11.45 „
5.	„ „ „ „	4 „ 10 „ „	13.72 „
6.	„ „ „ „	5 „ 12 „ „	14.90 „
7.	„ „ „ „	6 „ 00 „ „	14.95 „

Nach anfänglich raschem Steigen nimmt die Lösung später an dem Oxydationsprodukt nur noch wenig zu, am Schluß wird fast kein Ozon mehr aufgenommen.

Berechnet man aus den gefundenen Zahlen die gebildete Kaliumperjodatmenge, so ergibt sich, daß das Löslichkeitsprodukt bei weitem überschritten ist. Wenn dennoch kein Kaliumperjodat ausfiel, so lag das daran, daß sich in alkalischer Lösung nicht das schwer lösliche, neutrale, sondern ein leichtlösliches, basisches Perjodat bildet. Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde dadurch bestätigt, daß obige Lösung beim Ansäuern mit Eisessig sofort einen Niederschlag von Kaliumperjodat gab.

Zur näheren Untersuchung des Niederschlags wurde dieser abfiltriert und dreimal aus heißem Wasser umkristallisiert. Das häufige Umkristallisieren war deshalb nötig, weil der Stoff zunächst mit Kaliumjodat stark verunreinigt war. Nach über 18 stündigem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure wurde er analysiert, und zwar wurde jeweils die Jodmenge durch Titration mit arseniger Säure bestimmt, die der in warmem Wasser gelöste Stoff nach Zusatz von konzentrierter Natriumbikarbonatlösung aus Jodkalium freimachte.

Nach einmaligem Umkristallisieren:

0.1140 g Subst. = 8.02 ccm 0,1 n. As_2O_3 = 0.0064 g aktiver Sauerstoff.

KJO_4 . Berechnet: 6.96 % aktiver Sauerstoff.

Gefunden: 5.63 % aktiver Sauerstoff.

Nach zweimaligem Umkristallisieren:

0.1288 g Subst. = 10.85 ccm 0,1 n. As_2O_3 = 0.0087 g aktiver Sauerstoff.

KJO_4 . Berechnet: 6.96 % aktiver Sauerstoff.

Gefunden: 6.74 % aktiver Sauerstoff.

Nach dreimaligem Umkristallisieren:

0.1126 g Subst. = 9.70 ccm 0,1 n. As_2O_3 = 0.0078 g aktiver Sauerstoff.

0.1154 g Subst. = 9.90 ccm 0,1 n. As_2O_3 = 0.0079 g aktiver Sauerstoff.

KJO_4 . Berechnet: 6.96 % aktiver Sauerstoff.

Gefunden: 6.89 % aktiver Sauerstoff.

6.86 % aktiver Sauerstoff.

Die Analysen identifizieren also den Stoff als Kaliumperjodat.

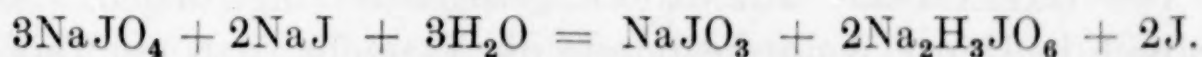
Auf Perjodat wirkt Ozon weder in neutraler noch in saurer oder alkalischer Lösung ein.¹

Theoretischer Teil.

Die Reaktion von Ozon mit neutraler Jodkaliumlösung klärten zuerst VON BABO und CLAUS² auf; aus ihren Versuchen folgerten die Verfasser, „daß das Volumen des Sauerstoffs bei der Ozonisation sich gerade um so viel verkleinert, wie das Volumen desjenigen Sauerstoffs beträgt, welches sich aus der Jodmenge berechnet, die dieses Ozon aus Jodkalium freimacht“. Die Verfasser fanden also bei dieser Reaktion die Oxydationszahl 1. Über die Produkte, die bei dieser Reaktion entstehen, gehen die Ansichten auseinander. Anfangs nahm man allgemein an, daß sich zunächst freies Jod bildet, das sich mit der gleichzeitig entstehenden Kalilauge teilweise in Hypojodit und schließlich in Jodat umlagert.

Demgegenüber stellte PÉCHARD³ die These auf, daß das Primärprodukt bei der Reaktion von Ozon mit Kaliumjodid Perjodat wäre und begründete dies folgendermaßen:

Bei der Einwirkung von Natriumperjodat auf neutrales Jodnatrium verhält sich die in neutraler Lösung ausgeschiedene Jodmenge zu der nach Ansäuern der Lösung ausgeschiedenen Jodmenge wie 1:12. Er erklärte diese Ergebnisse durch die Annahme, daß Natriumperjodat und Natriumjodid aufeinander einwirken entsprechend der Gleichung:



Bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumlösung fand er wieder dasselbe Verhältnis der in neutraler und saurer Lösung ausgeschiedenen Jodmenge. Hieraus schloß er, daß auch bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium zunächst Perjodat entsteht, das dann nach der oben angeführten Gleichung weiter mit Jodkalium reagiert.

¹ Näheres s. FR. BENCKER, Dissertation, Freiburg i. B. 1916.

² *Centrlbl.* 1864, 689.

³ *Compt. rend.* 130 (1900), 1705.

GARZAROLLI-THURNLACKH¹, der einzige, der die bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium entstehenden Produkte genauer untersuchte, schließt sich der Ansicht PÉCHARDS wenigstens teilweise an. Auch er fand in seiner sehr bemerkenswerten und genauen Untersuchung bei der Einwirkung von Kaliumperjodat auf Kaliumjodid das Verhältnis des in neutraler Lösung ausgeschiedenen Jods zu dem in saurer Lösung ausgeschiedenen etwa wie 1:12, nämlich wie 1:10.

Diesen Wert vergleicht er mit dem bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumlösung gefundenen Verhältnis von freiem Jod zu dem in saurer Lösung ausgeschiedenen Jod. Ganz abgesehen davon, daß sich diese beiden Verhältnisse gar nicht miteinander vergleichen lassen, da die Titration mit Natriumthiosulfat in neutraler Lösung höhere Werte liefert, als die Bestimmung des freien Jods durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff, war das Verhältnis von freiem Jod zu dem in saurer Lösung ausgeschiedenen Jod sehr schwankend. Es hing ab von der Konzentration der Jodkaliumlösung, der Menge des einwirkenden Ozons, der zwischen der Ozonreaktion und der Titration verflossenen Zeit und hielt sich meist in den Grenzen zwischen 1:3 und 1:9. GARZAROLLI-THURNLACKH fand also, daß eineinhalb- bis viermal so große Jodmengen durch Ozon freigemacht wurden, als entstanden wären, wenn die Reaktion vollständig über Kaliumperjodat verlief. Er schließt hieraus, „daß ein Teil des Jods seine Entstehung einem anderen Vorgange als der Einwirkung des Kaliumjodids auf das Perjodat verdanken muß.“ Hätte GARZAROLLI-THURNLACKH, wie es richtiger wäre, die in neutraler Lösung durch arsenige Säure mit den in saurer Lösung durch Thiosulfat bestimmten Jodmengen verglichen, so hätte er ein noch mehr von den Werten PÉCHARDS abweichendes Verhältnis, nämlich 1:2, also einen 6 mal zu großen Wert erhalten. Die von GARZAROLLI-THURNLACKH gezogenen Folgerungen werden hierdurch in keiner Weise geändert, die Tatsache, daß ein Teil des Jods seine Entstehung nicht der Einwirkung von Perjodat auf Jodid verdankt, tritt vielmehr noch deutlicher hervor.

Eine kritische Durchsicht der GARZAROLLI-THURNLACKHSchen Versuche führt jedoch zu einem anderen Ergebnis. In der folgenden Zusammenstellung dieser Versuche sind alle Werte, wie bei GARZAROLLI-THURNLACKH, auf 10 ccm Flüssigkeit berechnet und in

¹ *Monatshefte f. Chem.* **22** (1901), 955.

n/25 Jodlösung ausgedrückt. Die Spalte 1 der folgenden Tabelle gibt das in der Lösung vorhandene freie Jod, bestimmt durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff und nachfolgende Titration mit Natriumthiosulfatlösung, Spalte 2 die durch Titration der neutralen Lösung mit arseniger Säure erhaltenen Werte, Spalte 3 das durch Titration der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Versuchslösung mittels Natriumthiosulfat ermittelte Jod, Spalte 4 die Differenz zwischen den Werten der Spalte 1 und 2 und Spalte 5 das Verhältnis von freiem Jod zum gesamten, in saurer Lösung ausgeschiedenen Jod — Gesamtjod.

Tabelle 21.

		1	2	3	4	5	
	Untersucht:	Jod			Differenz	Verhältnis	
Versuchs-	Zeit nach	bestimmt	mit As ₂ O ₃	Gesamt-	zwischen	des freien	
nummer	der Ein-	in der CS ₂ -	be-	jod	2 und 1	zum	
	wirkung in	Lösung	stimmt			Gesamtjod	
II	{ 3	5 Min.	3.4	5.66	16.0	2.26	1: 4,71
	{ 4	3 Stdn.	2.6	3.83	16.0	1.23	1: 6,15
III	{ 5	5 Min.	2.42	5.55	10.8	3.08	1: 4,46
	{ 6	4 Stdn.	1.9	3.1	10.8	1.20	1: 5,68
IV	{ 7	5 Min.	3.23	5.08	16.0	1.85	1: 4,96
	{ 8	55 Stdn.	2.17	2.23	16.0	0.06	1: 7,37

Da jeder Versuch zweimal, nämlich nach 5 Minuten und nach einigen Stunden, titriert ist, so kann man durch Kombination dieser beiden Bestimmungen entscheiden, ob sich bei diesen Versuchen hauptsächlich Hypojodit oder Perjodat gebildet hat. Zu diesem Zweck sind in den beiden folgenden Tabellen diese Versuche erst unter der Annahme der Bildung von Hypojodit und dann unter der Annahme der Bildung von Perjodat durchgerechnet. Der Gang der Rechnung sei an dem Beispiel von Versuch 3 gezeigt.

Die Menge des freien Jods 3.4 ccm und des Hypojodits 2.26 ccm ist aus der vorhergehenden Tabelle, Spalte 1 und 4 unmittelbar übernommen. Die Menge Jodat erhält man durch Subtraktion der Summe der beiden Zahlen von der Gesamtmenge des ausgeschiedenen Jods (16 ccm), die der Spalte 3 der vorigen Tabelle entnommen ist. Aus diesen Zahlen berechnen sich die Atome Jod durch Division: bei freiem Jod mit 1, bei Hypojodit mit 2, bei Jodat mit 6.

Tabelle 22.

Entstehung von Hypojodit.

Versuch II 3			Versuch II 4		Versuch III 5	
	ccm J	Atome oxyd.J	ccm J	Atome oxyd.J	ccm J	Atome oxyd.J
Jod	3.4	3.4	2.6	2.6	2.42	2.42
Hypojodit . . .	2.26	1.13	1.23	0.61	3.08	1.54
Jodat	10.34	1.72	12.17	2.03	5.30	0.88
Summe	16.00	6.25	16.00	5.24	10.80	4.84

Tabelle 22 (Fortsetzung).

	Versuch III 6		Versuch IV 7		Versuch IV 8	
	ccm J	Atome oxyd.J	ccm J	Atome oxyd.J	ccm J	Atome oxyd.J
Jod	1.9	1.9	3.23	3.23	2.17	2.17
Hypoiodit . . .	1.20	0.6	1.85	0.92	0.06	0.03
Jodat	7.70	1.28	10.92	1.82	13.77	2.29
Summe	10.80	3.78	16.00	5.97	16.00	4.49

Die Berechnung derselben Versuche unter der Annahme der Bildung von Perjodat sei ebenfalls an Versuch 3 gezeigt. Die Menge des freien Jods 3, 4 ccm ist wiederum aus Tabelle 21 Spalte 1 übernommen. Die Menge des Perjodats erhält man durch Multiplikation der in Spalte 4 verzeichneten Zahlen mit 4 (2.26×4), die Menge des Kaliumjodats durch Subtraktion der Summe dieser beiden Zahlen von der Menge des gesamten Jods, entnommen aus Spalte 5 der Tabelle (16.00). Die Atome Jod erhält man aus den Kubikzentimetern durch Division: bei freiem Jod mit 1, bei Jodat mit 6, bei Perjodat mit 8.

Tabelle 23.

Entstehung von Perjodat.

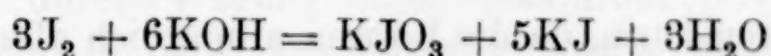
	Versuch II 3		Versuch II 4		Versuch III 5	
	ccm J	Atome oxyd.J	ccm J	Atome oxyd.J	ccm J	Atom oxyd.J
Jod	3.4	3.4	2.6	2.6	2.42	2.42
Jodat	3.56	0.59	8.48	1.41	—3.86	—0.64
Perjodat	9.04	1.13	4.92	0.61	12.24	1.53
Summe	16.00	5.12	16.00	4.62	10.80	3.31

	Versuch III 6		Versuch IV 7		Versuch IV 8	
	ccm J	Atome oxyd.J	ccm J	Atome oxyd.J	ccm J	Atome oxyd.J
Jod	1.9	1.9	3.23	3.23	2.17	2.17
Jodat	4.1	0.68	5.41	0.90	13.59	2.27
Perjodat	4.8	0.6	7.36	0.92	0.24	0.03
Summe	10.80	3.18	16.00	5.05	16.00	4.47

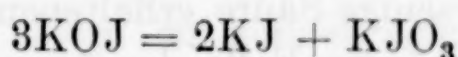
Bei Versuch III 5 erhält man für die Jodatmenge eine negative Zahl von einer Größe, die die möglichen Versuchsfehler weit übertrifft: ein Zeichen, daß die Annahme einer Bildung von Perjodat bei diesem und den anderen, unter den gleichen Bedingungen gemachten Versuchen nicht zutreffen kann. Unmittelbar nach Einwirkung des Ozons kann also die Lösung nicht überwiegend Perjodat neben Hypoiodit enthalten. Den Versuchen 3, 5 und 7 entspricht also die der Tabelle 22 zugrunde gelegte Annahme besser, als die, nach der die Berechnung der Tabelle 23 erfolgte. Da unter diesen

Versuchsbedingungen auch während des Stehens der Lösung sich kein Perjodat bilden kann, so gilt das gleiche in noch viel höherem Maße für die Versuche 4, 6 und 8 der Tabelle 23.

Es bleibt noch zu erweisen, daß unter der — nunmehr einzig möglichen — Annahme der Bildung von Hypojodit die Versuche in sich keinen Widerspruch enthalten, daß also die Anzahl der nach 5 Minuten in der Lösung vorhandenen Oxydationseinheiten der nach mehreren Stunden vorhandenen gleich ist. Die Summe der nach einigen Stunden vorhandenen Atome oxydierten Jods muß sich also aus den nach 5 Minuten vorhandenen berechnen lassen. Daß dies der Fall ist, zeigt die folgende Tabelle. Als Beispiel dieser Berechnung sei wiederum Versuch 3—4 angeführt. Diese Berechnung beruht auf folgenden Erwägungen: 1. Bei der Umwandlung von Jod zu Jodat über Hypojodit entsprechend der Gleichung:



gehen insgesamt $\frac{5}{6}$ Atome oxydiertes Jod der Lösung verloren (6 J geben 1 KJO_3) und nur $\frac{1}{6}$ Atome bleiben erhalten. 2. Bei der Umsetzung von Kaliumhypoiodit zu Jodat



tritt eine Verarmung der Lösung um 2 Atome oxydiertes Jod ein ($3KJO_3 - 1KJO_3$) und nur $\frac{1}{3}$ der Atome oxydierten Jods bleiben erhalten.

Berechnung der Kombination 3. 4.

Atome oxydiertes Jod bei Versuch 3: 6.25

freies Jod im Versuch 3: 3.4 Atome oxydiertes Jod

„ „ „ „ 4: 2.6 „ „ „

umgewandelt in Jodat: 0.8 „ „ „

Nach den obigen Ausführungen tritt hierbei ein Verlust

von $\frac{5}{6} \cdot 0,8 = 0,67$ Atome Jod ein — 0.67

Hypoiodit im Versuch 3: 1.13 Atome oxydiertes Jod

„ „ „ „ 4: 0.61 „ „ „

umgewandelt in Jodat: 0.52 „ „ „

hierbei entsteht ein Verlust von $\frac{2}{3} \cdot 0.52 = 0.34$ Atome — 0.34

5.24

Es sind also nach obigen Umwandlungen noch 5.24 Atome

oxydiertes Jod vorhanden, eine Zahl, die mit der des Versuches 4 (5.24) übereinstimmt.

In dieser Weise sind die übrigen Kombinationen der Tabelle 24 berechnet.

Tabelle 24.

	Versuch II	Versuch III	Versuch IV
Gesamtzahl der oxydierten Jod- atome nach 5 Min.	6.25	4.84	5.97
Jod in Jodat umgewandelt . .	—0.67	—0.43	—0.88
Hypoiodit in Jodat umgewandelt	—0.34	—0.63	—0.60
Summe	5.24	3.78	4.49
Gesamtzahl der oxydierten Jod- atome nach einigen Stunden .	5.24	3.78	4.49

GARZAROLLI-THURNLACKH hat die Titration mit arseniger Säure stets in neutraler Lösung ausgeführt. Erst später zeigten E. MÜLLER und O. FRIEDBERGER¹, daß man auf diese Weise nicht die gesamte Menge Perjodat erhalten kann, da die Lösung allmählich alkalisch wird und sich dann ein Gleichgewichtszustand einstellt. Das Analoge ist auch bei Hypoiodit der Fall. Die richtigen Werte erhält man erst beim Zusatz von Natriumbikarbonat zur Lösung. Für die von uns gezogenen Schlußfolgerungen spielt das keine Rolle, im Gegenteil: je größer die durch arsenige Säure erhaltenen Werte werden, um so größer negativ werden — im Falle der Annahme der Bildung von Perjodat — die Jodatmengen, so daß die Unmöglichkeit, die Versuche unter vorzugsweiser Bildung von Perjodat zu erklären, noch schärfer hervortritt. Bei der Annahme der Bildung von Hypoiodit aber ist die Jodatmenge eine große positive Zahl, so daß die Verringerung dieser Zahl durch die Fehler der Titration nichts Wesentliches ausmacht.

Damit fällt die Annahme, daß die Bildung von Perjodat bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium die Hauptreaktion, oder auch nur eine vorwiegend verlaufende Reaktion ist, fort und es ist sichergestellt, daß sich hierbei zunächst Jod bildet, das sich dann in der bekannten Weise in Hypoiodit und Jodat umsetzt. Da, wie ich erwiesen habe, Jodat in alkalischer Lösung mit Ozon Perjodat gibt, so muß auch Perjodat bei der weiteren Einwirkung des Ozons auf die Oxydationsprodukte des Jods gebildet werden. Der qualitative Nachweis des entstandenen Kaliumperjodats, den GARZAROLLI-THURNLACKH geführt hat, bildet also keinen Beweis dafür,

¹ *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* **35** (1902), 2655.

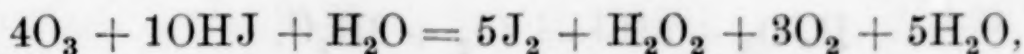
TREADWELL, *Lehrbuch der anal. Chem.*, II, 551, 5. Aufl. 1911.

daß sich dieser Stoff als direktes Einwirkungsprodukt des Ozons auf Jodkalium bildet. —

Daß bei der Anwendung säurer Kaliumjodidlösungen durch Ozon mehr Jod ausgeschieden wird, als in neutraler Lösung, hatte zuerst BRODIE¹ beobachtet. Er erhielt bei der Einwirkung von Ozon auf Jodwasserstoffsäure — wie bereits erwähnt — zwischen 1.5 und 2.4 schwankende Oxydationszahlen, erkannte also klar, daß nur die Ozonbestimmung in neutraler Lösung richtige Werte liefern könne. Da BRODIE'S Untersuchungen in Deutschland nicht bekannt waren, so war man allmählich zu der irrigen Ansicht gekommen, daß die richtigen Werte für die Ozonkonzentration nur dann gefunden würden, wenn man Ozon in eine angesäuerte Jodkaliumlösung eintreten lasse. Besonders O. BRUNCK² vertrat diese Meinung, wurde aber bald durch LADENBURG und QUASIG³ widerlegt. Diese wiesen nach, daß die durch Wägung eines bekannten Gasvolumens und durch Absorption in neutraler Jodkaliumlösung gefundenen Werte übereinstimmten, daß aber bis 50 % zu hohe Werte gefunden wurden, wenn an Stelle der neutralen angesäuerte Jodkaliumlösung als Absorptionsmittel diene. Hierzu bemerkte LADENBURG folgendes:

„Ich bin weit entfernt, jetzt schon eine sichere Erklärung für diese Beobachtungen liefern zu können, glaube aber darauf hinweisen zu sollen, daß die nächst liegende Annahme die ist, daß man es hier mit einer Katalyse zu tun hat, indem das vorhandene Ozon die Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff Jodwasserstoff zerlegt, wesentlich erhöht. Während nämlich reiner Sauerstoff aus sauren Jodkaliumlösungen erst nach Stunden Spuren von Jod ausscheidet, müßte dies bei Anwesenheit von Ozon sofort geschehen. Diese Auffassung, die an und für sich etwas gewagt erscheint, — wenn man auch manche Analogien kennt — ist nicht imstande, alle Beobachtungen zu erklären, namentlich gilt dies von der starken Nachbläuung, die wir nach dem Verhalten gegen Eisenvitriollösung und gegen Chromsäure als durch Wasserstoffsuperoxyd veranlaßt, betrachten müssen.

Man kann aber auch annehmen, daß das Ozon auf die Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung einwirkt:



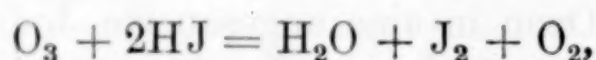
¹ *Phil. Trans.* **162** (1872), 435.

² *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* **33** II (1900), 1832.

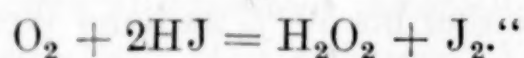
³ *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* **34** I (1901), 1184.

welche Ansicht nicht nur qualitativ, sondern nahezu quantitativ die beobachteten Vorgänge, das heißt die ausgeschiedene Menge Jod, die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und sogar das Verhältnis beider erklärt. Doch ist auch diese Auffassung nicht einwandfrei“.

Im Gegensatz hierzu glaubten TREADWELL-ANNELER¹ erweisen zu können, daß das abweichende Verhalten von Jodwasserstoff Ozon gegenüber sich vollständig durch das Entstehen von Wasserstoffsuperoxyd erklären läßt. Sie schreiben: „Bei der Einwirkung von Ozon auf Jodwasserstoff spielen sich gleichzeitig zwei Reaktionen ab. Einmal wirkt das Ozon nach der Gleichung:



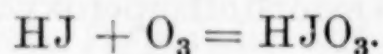
dann aber das Sauerstoffmolekül im naszierenden Zustande in wechselndem, aber doch weitgehendem Maße auf Jodwasserstoff ein unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd:



Die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd in ozonisierter Jodwasserstoffsäure wurde von den Verfassern in folgender Weise festgestellt. Aus der ozonisierten Lösung wurde durch Titration mit Natriumthiosulfat das ausgeschiedene Jod entfernt und dann mittels Titansäure auf Wasserstoffsuperoxyd geprüft: es entstand eine deutliche Gelbfärbung. Diese Versuche TREADWELLS wurden von mir wiederholt und führten zum gleichen Ergebnis.

Es liegt unseres Wissens kein Bedenken dagegen vor, die hohe Oxydationszahl des Ozons in jodwasserstoffsaurer Lösung durch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu erklären.

Daneben aber besteht auch die Möglichkeit, daß sich Ozon an Jodwasserstoffsäure — wie an viele andere Stoffe — direkt anzulagern vermag, entsprechend der Gleichung:



Die so gebildete Jodsäure würde sich dann mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure sofort zu Jod und Wasser umsetzen:



In dem Falle würde die gleichzeitige Bildung von Wasserstoffsuper-

¹ Z. anorg. Chem. 48 (1906), 86.

oxyd, etwa nach der von TREADWELL-ANNELER angenommenen Reaktionsgleichung, nur eine Nebenreaktion sein. Für letztere Auffassung spricht, daß auch bei schnellstem Arbeiten immer nur äußerst geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar sind. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen läßt sich aber nach dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht treffen. —

Was nun das Verhalten des Ozons gegen alkalische Kaliumjodidlösung anlangt, so wurde die schon von LECHNER¹ gemachte Beobachtung, daß schwach alkalische Lösungen die Oxydationszahl 1 geben, hier bestätigt. Wesentlich anders aber verhält sich Ozon in stark alkalischen Lösungen. In diesen findet eine — im Vergleich zu Jodwasserstoff freilich geringe — Anlagerung statt. Immerhin wurden Oxydationszahlen bis zu 1.26 erreicht. Stark alkalische Lösungen entstehen immer dann, wenn Ozon von sehr hohem Prozentgehalt in Jodkaliumlösung geleitet wird, es sei denn, daß zur Ozonbestimmung große Mengen einer verdünnten Jodkaliumlösung gewählt werden.

Diese Beobachtung erlaubt die bisher unerklärlich scheinenden Ergebnisse der schon erwähnten Untersuchung von HARRIES² zu deuten. HARRIES hielt Ozon, wie man es durch dunkle elektrische Entladungen erhält, für ein Gemisch zweier Modifikationen des Sauerstoffs, des eigentlichen Ozons (O_3) und des Oxozone (O_4 oder O_8). Er trennte das Gas mittels fraktionierter Destillation in zwei Fraktionen und glaubte eine verschiedene Zusammensetzung der beiden Fraktionen dadurch erwiesen zu haben, daß bei der einen (II) Gewichts- und Maßanalyse übereinstimmende Werte lieferten, während bei der anderen (I) große Differenzen auftraten.

Das zeigen die der HARRIESSchen Arbeit entnommenen ersten drei Spalten der folgenden Tabelle:

Tabelle 40.

in Fraktion	gewichtsanalytisch	maßanalytisch	berechn. Oxydations-
	% O_3	% O_3	zahl
II	16.16	15.76	0.975
II	34.75	34.90	1.00
I	40.49	41.58	1.03
I	64.31	71.20	1.11
I	90.26	119.70	1.33

Diese Abweichungen führt HARRIES auf die Anwesenheit von

¹ Z. f. Elektrochem. 17 (1911), 412 bis 414.

² Z. f. Elektrochem. 17 (1911), 629.

Oxozon zurück, das mit Jodkalium entsprechend der Gleichung reagieren sollte:



und demnach die doppelte Menge Jod ausscheidet als Ozon. Diese Ansicht ist jedoch — wie KAILAN¹ nachwies — irrig. Gibt man die Anwesenheit von Oxozon zu und gibt man zu, daß es nach obiger Gleichung mit Jodkalium reagiert, so ist es dennoch ausgeschlossen, vermitteltst der von HARRIES angewandten Methoden Ozon von Oxozon zu unterscheiden. Denn bei beiden Methoden täuscht jedes Molekül Oxozon 2 Moleküle Ozon vor. Also auch in Gegenwart von Oxozon müßten die auf beiden Wegen gefundenen Werte übereinstimmen. Warum dies nun nicht der Fall ist, dafür konnte weder HARRIES, noch KAILAN einen Grund angeben. Durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich diese Abweichungen erklären.

Die in der obigen Tabelle mitgeteilten Zahlen zeigen deutlich, daß die Abweichungen der beiden Resultate um so größer werden, je höher der Prozentgehalt des Gases an Ozon ist. Welche Mengen Jodkaliumlösung und welche Konzentration HARRIES bei seinen Versuchen benutzte, geht aus seinen Angaben nicht hervor. Die beim Arbeiten mit Ozon aneinander geschmolzene Apparatur verbietet oder erschwert nun an sich die Verwendung größerer Flüssigkeitsmengen zur Absorption. HARRIES wird daher bei seinen Versuchen wohl höchstens 100 ccm Jodkaliumlösung angewandt haben. Andererseits mußte er aber, um eine vollständige Absorption des Ozons zu erhalten, Jodkalium in großem Überschuß nehmen. Rechnet man nun den fünffachen Überschuß an Jodkalium und 100 ccm Absorptionsflüssigkeit, so findet man, daß HARRIES bei seinen Versuchen mindestens eine 40 %ige Jodkaliumlösung verwandt hat, die im Verlauf der Einwirkung 3 %ig an Kalilauge wurde. Konzentrierte und stark alkalische Kaliumjodidlösungen erhöhen aber die Oxydationszahl. Die HARRIESSche Berechnung beruht jedoch auf der Annahme, daß auch in solchen Lösungen die Reaktion sich entsprechend der Oxydationszahl 1 vollzieht. Tut sie das nicht, so können die gravimetrisch gefundenen Resultate mit den maßanalytisch erhaltenen Werten nicht übereinstimmen. Aus der Differenz beider läßt sich die Oxydationszahl berechnen. Der so gefundene Wert ist in der letzten Spalte der vorigen Tabelle aufgeführt, er schwankt zwischen 0.975 und 1.33: Werte, die nahe bei den in unserer Abhand-

¹ Z. j. Elektrochem. 17 (1911), 966.

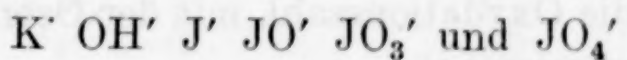
lung gefundenen liegen. Die eigenartigen Ergebnisse der HARRIESSchen Versuche können hierdurch als geklärt angesehen werden.

Irgendeine Andeutung für das Vorhandensein einer neuen Sauerstoffmodifikation geben also die angeführten Versuche nicht.

Zusammenfassung.

1. Die Annahme der Molekulargröße O_3 für Ozon wird hauptsächlich durch seine Oxydationszahl¹ gestützt, nämlich dadurch, daß Ozon unter geeigneten Umständen mit Oxydationszahlen über 2 reagieren kann. Da Fälle, in denen dies beobachtet wurde, nicht zahlreich sind, ist die vorliegende Untersuchung, die einen neuen derartigen Fall klarstellt, eine weitere Stütze für die allgemein angenommene Ozonformel O_3 .

2. Die Einwirkung von Ozon auf Kaliumjodid verläuft nach der Oxydationszahl 1. Diese Reaktion kann daher zur Bestimmung des Ozons dienen, jedoch nur mit einer Einschränkung, die bisher außer acht gelassen wurde und auf die in 4 eingegangen wird. Diese Reaktion verläuft derart, daß Jodkalium zunächst zu Jod oxydiert wird. Dies setzt sich mit der gleichzeitig gebildeten Kalilauge zu Kaliumhypoiodit um, das weiter in Kaliumjodat umgelagert wird. Durch die Einwirkung des Ozons auf Kaliumjodat wird schließlich Kaliumperjodat gebildet. Da die letzte Reaktion im Verhältnis zur direkten Einwirkung des Ozons auf das Jodid nur sehr langsam erfolgt, so spielt die Oxydation des Jodats zu Perjodat neben der des Jodids zu freiem Jod nur die Rolle einer Nebenreaktion. Aus diesem Grunde und weil das Perjodat mit Jodid teilweise wieder Jodat bildet, ist die Perjodatkonzentration der Lösung klein. Beim Einleiten von Ozon in wäßrige Kaliumjodidlösung wird das Ozon auch bei Temperaturen unter 0° sofort vollständig zerstört, die Konzentration der Lösung an den einzelnen Jodoxydationsprodukten ändert sich aber — wie GARZAROLLI-THURNLACKH bewies — nur langsam, so daß sich das Gleichgewicht erst nach Tagen einstellt. In diesem enthält die Lösung



nebeneinander.

¹ Unter Oxydationszahl versteht man die Anzahl Atome Sauerstoff, die oxydierend wirken, bezogen auf eine Gewichtsvermehrung von je 1 Atom Sauerstoff bei der Ozonisation eines bestimmten Gasvolumens.

3. In saurer Lösung geht neben der auch in neutraler Lösung verlaufenden Reaktion nach der Oxydationszahl 1 eine Reaktion nach der Oxydationszahl 3 her. Die tatsächlich beobachteten Reaktionszahlen liegen daher zwischen 1 und 3 und nähern sich um so mehr der 3, je schneller die letzte Reaktion im Vergleich zur ersten verläuft. Die Oxydationszahlen sind unabhängig von der Ozonkonzentration (Grenzen 3 bis 10 %), steigen mit sinkender Temperatur und zunehmender H^+ -Konzentration. Der höchste unter den günstigsten Verhältnissen beobachtete Wert liegt bei 2,7. Die nach der Oxydationszahl 1 erfolgende Reaktion führt zur Bildung von freiem Jod. Von der nach der Oxydationszahl 3 verlaufenden Reaktion läßt sich nicht entscheiden, ob sie vornehmlich in einer Anlagerung des Ozons an Jodionen unter Bildung von Jodationen besteht, oder durch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus dem im Ozon enthaltenen, unter gewöhnlichen Umständen inaktiven Sauerstoffmolekül und den H^+ -Ionen der Jodwasserstoffsäure veranlaßt wird. In beiden Fällen reagiert das zunächst gebildete Reaktionsprodukt mit den stets im großen Überschuß vorhandenen J^- -Ionen unter Jodausscheidung. Das freie Jod bildet daher schließlich das einzige Einwirkungsprodukt.

4. Hält man durch Zusatz von Salzen die Azidität bzw. die Alkalität der Lösungen konstant und nahe an der Neutralitätsgrenze, so ändert sich die Oxydationszahl nur wenig. Immerhin zeigt sich auch hier die gleiche Abhängigkeit von der H^+ -Konzentration. Der Wert 1 gilt für schwach alkalische Lösungen. In neutraler Lösung liegt die Oxydationszahl etwas über 1, in stärker alkalischen Lösungen etwas unter 1. In stark alkalischen Lösungen steigt die Oxydationszahl wieder bis etwa 1.3 an. Die Bestimmung des Ozons mit Kaliumjodid kann also, wenn sie auch den praktischen Bedürfnissen in den meisten Fällen genügen wird, keine Präzisionsmethode bilden, da bei dieser Reaktion OH^- -Ionen entstehen, sich die H^+ -Konzentration der Lösung also ständig ändert. Bei dem quantitativen Nachweis von hochprozentigem Ozon aber darf eine neutrale konzentrierte Jodkaliumlösung nicht Verwendung finden, da dann die OH^- -Konzentration bereits die Oxydationszahl, mit der Ozon einwirkt, wesentlich zu beeinflussen vermag.

5. Abweichungen zwischen der gravimetrischen und titrimetrischen Bestimmung hochprozentigen Ozons führten HARRIES zu der Annahme eines Oxozons von dem Molekulargewicht O_4 (oder dgl.). KAILLAN konnte zwar zeigen, daß die HARRIESSche Annahme falsch

ist, erkannte aber nicht die Ursache der von HARRIES beobachteten Abweichungen. Diese Unterschiede werden erklärt durch den hier erbrachten Nachweis, daß hochkonzentriertes Ozon infolge der bei der Reaktion entstehenden starken OH'-Konzentration auf Kaliumjodid mit einer über 1 liegenden Oxydationszahl einwirkt. Irgendeine Andeutung für das Vorhandensein einer neuen Sauerstoffmodifikation geben also diese HARRIESSchen Versuche nicht.

Freiburg i. Br., Naturwissenschaftlich-mathematische Abteilung der chemischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Mai 1916.

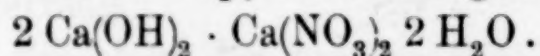
Synthese eines basischen Calciumsalzes auf Grund von Eigenschaftsänderungen der Kalkmilch.

Von N. BUSVOLD.

Die Güte einer Kalkmilch kann bekanntlich durch die relative Geschwindigkeit, mit welcher dieselbe feste Bestandteile absetzt, bestimmt werden. Parallel mit dieser Absetzgeschwindigkeit läuft auch der Titrationswert ($\%$ CaO nach LUNGE) der Kalkmilch, indem die Angreifbarkeit durch Säuren von der Korngröße der suspendierten Teilchen abhängt. Diese Absetzgeschwindigkeit kann durch verschiedene Salze verringert oder vergrößert werden; wenn aber soviel Salze zugesetzt werden, daß das spez. Gewicht bedeutend erhöht wird, wird auch die Schwebefähigkeit gewöhnlich entsprechend erhöht. Diese Schwebefähigkeit einer Kalkmilch kann man quantitativ ermitteln, indem man aus einer bestimmten Schichthöhe eine bestimmte Menge Kalkmilch herauspipettiert und die Zeitkurve für den LUNGESchen Titrationswert aufstellt. — Setzt man nun beispielsweise Calciumnitratlösung hinzu, so wird die Schwebefähigkeit erhöht, und zwar mehr, wenn man direkt mit Calciumnitratlösung löscht und nachher mit Wasser verdünnt, als wenn man zuerst mit Wasser löscht und nachher dieselbe Menge Calciumnitrat hinzufügt.

Die Kurven für diese Beschleunigung zeigten, wie die Titrationswerte sonst ein asymptotisches Maximum, entsprechend einem Verhältnis von $2 \text{ CaO} : 1 \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Nachdem es in dieser Weise wahrscheinlich gemacht worden war, daß die größere Schwebefähigkeit der mit Calciumnitratlösung gelöschten Kalkmilch auf die Zersetzung eines Doppelsalzes beruhen mußte, wobei eine mehr feinkörnige Kalkmilch ausgeschieden wurde, ging ich zur Synthese dieses Doppelsalzes über. Durch Ablöschen von reinem Kalk mit konzentrierter Calciumnitratlösung in obigem Verhältnis bildete sich nach einigen Tagen weiße Nadeln, die sich unter der Lupe als kalkfrei erwiesen. Mit Wasser trübten sie sich sofort. Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab die Formel:



Notodden, Laboratorium der Syrefabrik.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1916.

Über Vierstoffsysteme.

Von H. E. BOEKE.

Mit 14 Figuren im Text.

§ 1. Historisches und Einleitung.

Die systematisch weitergeführte synthetisch-petrographische Forschung fängt jetzt an, auch Vierstoffsysteme in den Kreis ihrer Betrachtungen zu ziehen. Deshalb dürfte eine kurze Darstellung der wesentlichen Züge des Kristallisationsverlaufes in solchen Systemen, und zwar an Hand von graphischen Darstellungen, nützlich sein.

Schon bei den Untersuchungen über die Löslichkeitsverhältnisse reziproker Salzpaare (MEYERHOFFER u. a.) sowie bei den Salzfor-
forschungen VAN'T HOFFS lagen Vierstoffsysteme vor; aber eine eingehende Behandlung solcher Systeme, sowohl theoretisch wie durch die Ausarbeitung von Schulbeispielen, verdanken wir erst F. A. H. SCHREINEMAKERS.¹ Dieser betrachtete jedoch fast ausschließlich Isothermen, wie es durch die Wahl der Beispiele (Wasser mit drei Salzen, Wasser und Alkohol mit zwei Salzen, Wasser mit vier Salzen, die reziproke Paare bilden und somit nur drei unabhängig veränderliche Bestandteile darstellen) angezeigt war. Für petrographische Zwecke jedoch ist die Feststellung der Gleichgewichte von zwei, drei, vier oder fünf Phasen im Vierstoffsystem bei veränderlicher Temperatur wichtiger, weil sich dadurch die Frage lösen läßt: Wie verhält sich ein quaternäres Magma bei der Abkühlung und Kristallisation?

Die Bestimmung von Isothermen dagegen gibt uns die Antwort auf die weniger wichtige Frage: In welchem Zustande befindet sich ein teilweise kristallisiertes Magma veränderlicher Zusammensetzung bei bestimmter Temperatur? Oder auf die Frage:

¹ F. A. H. SCHREINEMAKERS, zum Teil gemeinsam mit Frl. W. C. DE BAAT, *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 641; **65** (1909), 553, 586; **66** (1909), 687, 699; **67** (1909), 551; **68** (1909), 83; **69** (1909), 557; **71** (1910), 109; *Proc. kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam* (1911), 1163; (1912), 467.

Wie verhält sich ein Magma bei isothermer Zu- oder Fortführung von Komponenten oder Bodenkörpern? Diese Fragestellung wäre für die Assimilations- und Differentiationsvorgänge des Magmas wesentlich; zunächst bietet aber die normale Erstarrung eines Magmas mehr unmittelbares Interesse. Die isotherme Fortführung von Wasser ist für wässrige Salzlösungen eine Hauptsache; sie wurde aber mit Rücksicht auf die Bildung der Kalisalzlager auch in der petrographischen Literatur schon früher eingehend erörtert.

Im übrigen lassen sich die quaternären Zustandsdiagramme bei veränderlicher Temperatur mit den Isothermen leicht verbinden, wie es in den Dreistoffdiagrammen längst üblich ist und für Vierstoffsysteme weiter unten durchgeführt wurde.

Nach SCHREINEMAKERS haben sich PARRAVANO und SIROVICH¹ vom metallographischen Standpunkte aus mit Vierstoffsystemen beschäftigt. Sie führten eine umfangreiche Untersuchung des Systems Blei-Kadmium-Wismut-Zinn (WOODS Metall) sowie anderer Kombinationen von vier Metallen aus und knüpften daran theoretische Erörterungen über Vierstoffsysteme.²

Im nachfolgenden ist vorausgesetzt, daß die Bodenkörper rein, ohne Mischkristallbildung, ausfallen. Am Schlusse sind einige Andeutungen über Mischkristalle im Vierstoffsystem gegeben. Der Fall einer Entmischung quaternärer Schmelzen ist als petrogenetisch weniger wichtig außer Betracht gelassen.

§ 2. Graphische Darstellung.

Für die Darstellung von Vierstoffsystemen eignet sich ein gleichseitiges Tetraeder. In besonderen Fällen (z. B. für die graphische Anwendung der Restmethode, die aber bei Silikatschmelzen auch in einfacheren Systemen bislang nicht benutzt wurde) liefert ein rechtwinkliges Tetraeder etwas einfachere Konstruktionen. Die Verwendung eines rechtwinkligen Prismas mit

¹ N. PARRAVANO und G. SIROVICH, *Gazz. chim. ital.* [2] 41 (1911), 697; [1] 42 (1912), 113, 333, 630; N. PARRAVANO, *ibid.* [2] 42 (1912), 305, 589; [1] 43 (1913), 454, 469, 594; [2] 44 (1914), 279.

² In den beiden Notizen von J. M. BELL (*Journ. of phys. Chemistry* 11 (1907), 394; 15 (1911), 580) wurde die SCHREINEMAKERSsche Restmethode zur Feststellung der Zusammensetzung von Bodenkörpern in Anwendung auf Vierstoffsysteme kurz besprochen. BELL hat die Restmethode bei Vierstoffsystemen gleichzeitig mit SCHR. und unabhängig von diesem angegeben, führte sie aber weniger eingehend durch.

gleichseitigem Dreieck als Grundfläche ist oft zweckmäßig, wenn man die Sonderstellung einer Komponente den drei anderen gegenüber betonen will (z. B. des Wassers in Lösungen dreier Salze). Nachfolgend ist nur das gleichseitige Tetraeder benutzt.

Die Darstellung des Mengenverhältnisses von vier Komponenten erfordert schon drei Dimensionen. Für die Temperatur bleibt somit keine Koordinatenachse im gewöhnlichen Raume übrig. Pfeile auf den Raumkurven im Tetraeder für die Richtung fallender Temperatur und das Einzeichnen von Isothermen ersetzen jedoch die Temperaturachse ausreichend. Auch in Dreistoffsystemen haben sich die mit einer Temperaturachse ausgestatteten räumlichen Darstellungen als ziemlich überflüssig erwiesen, wenn sie auch für Unterrichtszwecke anschaulich und notwendig sind.

Von den verschiedenen Methoden zur Projektion der Punkte im Tetraeder auf Ebenen sind die einfachsten die orthogonale Parallelprojektion auf die Tetraederflächen, auf die kristallographischen Achsenebenen des Tetraeders (Ebenen parallel zwei sich rechtwinklig kreuzenden Kanten) und auf die Symmetrieebenen des Tetraeders. Aber auch die Projektion auf eine beliebige Ebene läßt sich rechnerisch unschwer durchführen. Die Formeln für die verschiedenen Projektionsmethoden finden sich in früheren Aufsätzen des Verfassers.¹

Für die Deutung der Punkte im Tetraeder ist es von Wichtigkeit, die folgenden Beziehungen im Auge zu behalten:

1. Alle Punkte in einer Ebene parallel einer Tetraederfläche, z. B. ABC (Fig. 1), entsprechen Komplexen mit demselben Prozentsatz an der vierten Komponente D .

2. Alle Punkte auf einer Linie durch einen Eckpunkt, z. B. A , entsprechen Komplexen mit demselben Verhältnis $b:c:d$.²

3. Alle Punkte in einer Ebene durch eine Tetraederkante, z. B. AB , entsprechen Komplexen mit demselben Verhältnis $c:d$.

Die erste Beziehung geht aus der Definition der Koordinaten parallel den Tetraederkanten unmittelbar hervor. Der elementare Beweis für die 2. und 3. Beziehung ergibt sich leicht, wenn man die Koordinaten entsprechend l. c. *Zeitschr. f. Kristallogr.* 53 (1914),

¹ H. E. BOEKE, *Zeitschr. f. Kristall.* 53 (1914), 445; *Zentralbl. f. Miner.* (1915), 422; *Neues Jahrb. f. Mineralogie* 1 (1916), 100, 118.

² Die Komponenten und ihre darstellenden Punkte in den Eckpunkten des Tetraeders sind mit A , B , C und D angedeutet, die prozentischen Mengen der Komponenten in einem Komplex (P) mit a , b , c und d .

446, Fig. 2, mißt. In Fig. 1 ist der Beweis für die 3. Beziehung durch einige Hilfslinien angedeutet.

§ 3. Kristallisationsräume, Grenzflächen, Grenzkurven und invariante Punkte.

Die darstellenden Punkte aller Schmelzen, die mit einem einzigen Bodenkörper im Gleichgewichte (an diesem Bodenkörper gesättigt) sind, liegen in einem Raunteile des Tetraeders, einem Kristallisationsraum. Die Temperatur ist hierbei variabel gedacht, der Druck jedoch konstant. Überhaupt werden nachfolgend nur isobare Vorgänge in Betracht gezogen, was dem

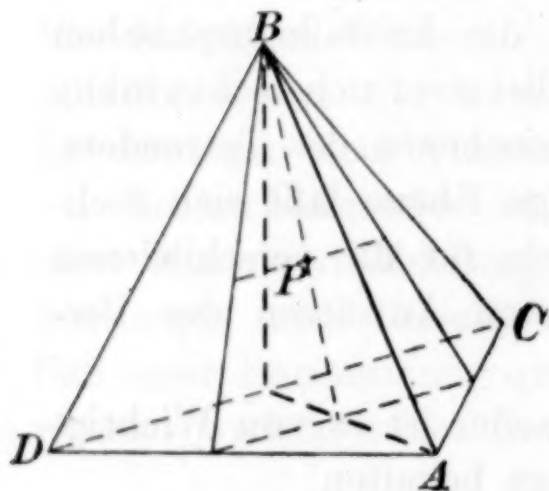


Fig. 1.

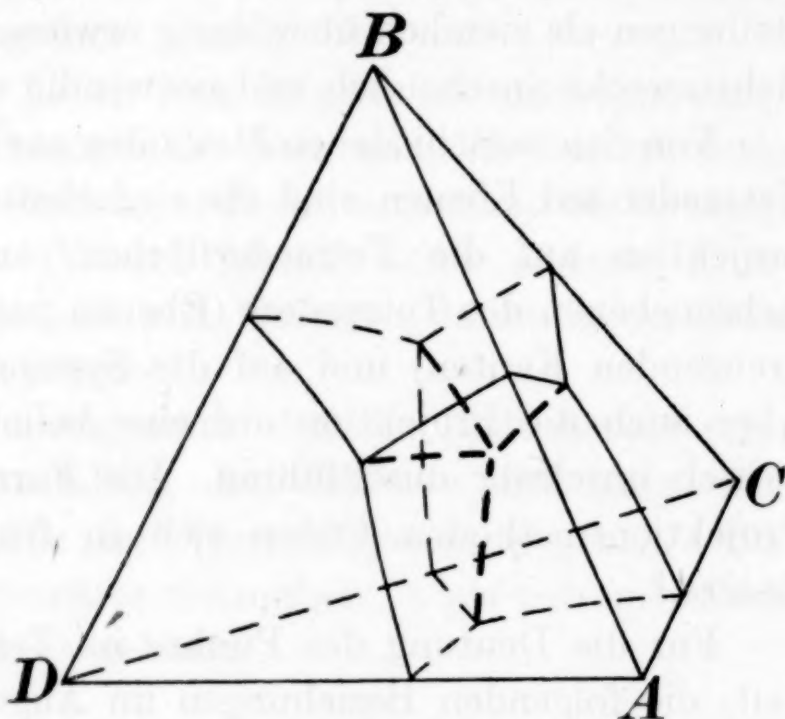


Fig. 2.

heutigen Stande der experimentellen Bearbeitung trockener Schmelzen entspricht. Ein veränderlicher Druck würde für Zweiphasengleichgewichte vierdimensionale Räume, für Dreiphasengleichgewichte dreidimensionale Räume usw. erfordern. Die oben gegebene Deutung des isobaren Kristallisationsraumes geht aus der Phasenregel gleich hervor.

Nur Bodenkörper, deren Kristallisationsräume zusammenstoßen, können im Gleichgewichtsfalle als Paragenese auftreten.

Zwei Kristallisationsräume treffen sich in einer Grenzfläche. Die Punkte einer Grenzfläche stellen somit Schmelzen im Gleichgewichte mit zwei Bodenkörpern dar.

Drei Kristallisationsräume haben eine Grenzkurve gemeinsam, deren Punkte mithin der Zusammensetzung von Schmelzen im Gleichgewichte mit drei Bodenkörpern entsprechen. In einer Grenzkurve treffen sich auch drei Grenzflächen.

Vier Kristallisationsräume treffen in einem Punkte zusammen. Dieser invariante Punkt gibt die Zusammensetzung der Schmelze im Gleichgewichte mit vier Bodenkörpern wieder und gilt für eine ganz bestimmte Temperatur. Im invarianten Punkt treffen sich vier Grenzkurven und sechs Grenzflächen.

In Fig. 2 sind diese Verhältnisse für den einfachsten Fall, daß nur die vier Komponenten als Bodenkörper auftreten, gezeichnet. Der invariante Punkt ist hier ein quaternäres Eutektikum. Die vier Grenzkurven im Innern des Tetraeders gehen von den vier ternären Eutektika aus.

§ 4. Die allgemeine Bedeutung des Schwerpunktsprinzips für die Ermittlung der Kristallisationsbahnen.

Die Kristallisationsverhältnisse quaternärer (wie auch sonstiger) Schmelzen werden auch in den verwickeltsten Fällen durch die Schwerpunktsbeziehung bedingt. Wendet man diese sachgemäß an, so läßt sich die Frage der Kristallisationsbahnen immer leicht lösen, ohne daß man die zahllosen verschiedenen Möglichkeiten mit binären, ternären und quaternären Verbindungen einzeln zu betrachten braucht. Dieses wichtige Prinzip soll hier nochmals definiert werden: Die Mengen eines Komplexes und seiner Teile verhalten sich so wie parallele Kräfte, die diesen Mengen proportional sind und in den darstellenden Punkten des Komplexes und seiner Teile angreifen. Die Aufteilung eines Komplexes oder seine Zusammenstellung aus den einzelnen Teilen geht somit nach den bekannten Regeln des mechanischen Schwerpunktes vor sich.

Bei der Anwendung der Schwerpunktsbeziehung ist weiterhin zu bedenken, daß bei Temperaturabnahme einer gesättigten Schmelze im allgemeinen die Menge der Schmelze infolge von Kristallisation geringer wird. Dieser normale Fall ist im folgenden überall vorausgesetzt. Die Mengen der einzelnen Bodenkörper können bei Temperaturabnahme entweder zu- oder abnehmen (Resorption).

§ 5. Kongruent und inkongruent schmelzende Verbindungen.

Kristallisationsbahnen im Kristallisationsraum.

Befindet sich der darstellende Punkt einer Verbindung innerhalb des Kristallisationsraumes dieser Verbindung oder auf seiner Umgrenzung, so schmilzt diese Verbindung kongruent, sie kann

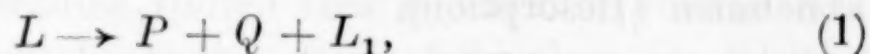
ohne Zersetzung aufgeschmolzen und wieder zur Kristallisation gebracht werden. Liegt dagegen der darstellende Punkt der Verbindung außerhalb des entsprechenden Kristallisationsraumes, so schmilzt die Verbindung inkongruent: beim Aufschmelzen entsteht eine neue feste Phase. Die Kristallisationsbahn einer Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung bildet dann einen Spezialfall der weiter unten allgemein besprochenen Verhältnisse (vgl. S. 210).

Der Schmelzpunkt einer kongruent schmelzenden Verbindung ist ein Temperaturmaximum im Kristallisationsraum.

Kühlt sich eine beliebige quaternäre Schmelze K , die durch einen Punkt im Kristallisationsraum für P dargestellt wird, ab, so beginnt der entsprechende Bodenkörper — Gleichgewicht vorausgesetzt — beim Erreichen der Sättigungstemperatur auszufallen. Die Kristallisationsbahn der Schmelze ist eine gerade Linie, ausgehend vom darstellenden Punkt des Bodenkörpers P . P kann dabei innerhalb oder außerhalb des Kristallisationsraumes liegen. Diese Kristallisationsbahn wird durchlaufen, bis sie (in L) eine Grenzfläche zweier Kristallisationsräume trifft.

§ 6. Kristallisationsbahnen auf den Grenzflächen.

Die gesättigte Schmelze L (liquidus) sei durch einen Punkt der Grenzfläche zwischen den Kristallisationsräumen für die Bodenkörper P und Q (kurz Grenzfläche $P + Q$) dargestellt. Der ursprüngliche Komplex, die Ausgangsschmelze, sei K . Bei der Kristallisation kann sich L — dem Schwerpunktsprinzip entsprechend — nur in einer Ebene durch L , P und Q ändern. Die Kristallisationsbahn ist somit der Durchschnitt der Grenzfläche mit der Ebene LPQ , welche letztere auch K enthält (vgl. Fig. 4). Für die Kristallisationsbahn gelten die *Zentralblatt für Mineralogie* 1912, S. 265, Fig. 12 dargelegten Beziehungen: Trifft die Tangente der Kristallisationsbahn in L die Konjugationslinie PQ zwischen P und Q , so scheiden sich die beiden Bodenkörper gleichzeitig aus und das Kristallisationsschema (bei Temperaturabnahme) lautet



wo L_1 die sich neu bildende Schmelze darstellt.

Trifft jedoch die Tangente die Verlängerung der Geraden PQ , so gilt das Kreuzschema



je nachdem P oder Q bei der Temperaturabnahme von L resorbiert wird. Letzteres läßt sich aus der Lage von P und Q im Kreuzschema und aus der Richtung fallender Temperatur auf der Kristallisationsbahn ableiten, wobei zu bedenken ist, daß nach S. 218 die Temperatur in der Grenzfläche auf der Verlängerung der Konjugationslinie PQ ein Maximum aufweist (Fig. 3).

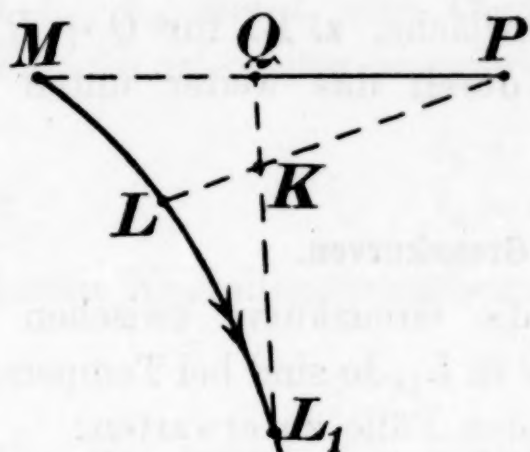


Fig. 3.

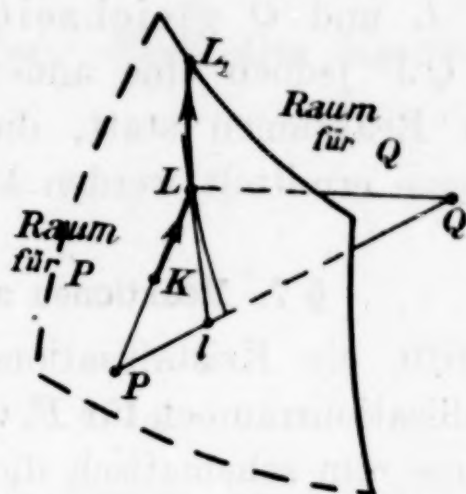


Fig. 4.

Wird P der Resorption entzogen (z. B. durch Absinken oder Überkrustung), so bewegt sich die Kristallisationsbahn von L aus auf der Geraden QL im Kristallisationsraume für Q weiter. Sonst verläuft die Reaktion (2) bis P aufgezehrt ist oder bis eine Grenzkurve im Tetraeder getroffen wird. Aus Fig. 3 sieht man, daß P aufgezehrt sein muß, sobald die fortschreitende Gerade L_1Q den Punkt K erreicht hat.

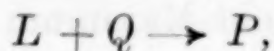
In Fig. 4 sind die Verhältnisse für Gleichung (1) dargestellt. Die Tangente in L trifft PQ in l zwischen P und Q .

Liegt L im Schema (1) auf der Linie PQ , so ist $L_1 = L$ und das System verhält sich wie ein binäres. Die ganze Schmelze erstarrt bei konstanter Temperatur wie im binären Eutektikum.

Auch im Falle (2), wenn L auf PQ liegt, ist $L_1 = L$ und es findet die Resorption von P bei konstanter Temperatur wie beim binären Übergangspunkt statt. Ist aber P verschwunden und noch Schmelze L übrig, so kann sich im weiteren Verlaufe der Kristallisation der quaternäre Charakter des Systems wieder äußern. Ob L oder P zuerst aufgebraucht ist, hängt (wie im binären System) davon ab, ob der Punkt K des ursprünglichen Komplexes zwischen P und Q oder außerhalb der Strecke PQ auf der Verlängerung von PQ liegt.

Schließlich ist der Fall zu betrachten, daß die Ausgangs-

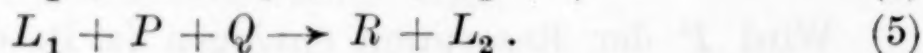
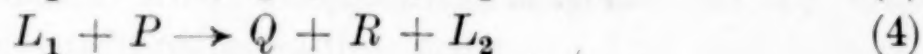
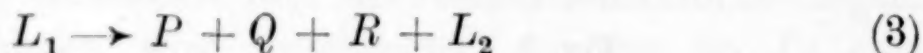
schmelze K einer inkongruent schmelzenden Verbindung P entspricht. Diese Sachlage ist für die Verhältnisse beim Umschmelzen von Mineralen wichtig. $K (= P)$ liege im Kristallisationsraum für Q . Trifft die Kristallisationsbahn, also die Verlängerung von $Q P$ über P hinaus, die Grenzfläche $P + Q$, so gilt das Schema



wobei L und Q gleichzeitig aufgezehrt werden. Erreicht die Bahn $Q P$ jedoch eine andere Grenzfläche, z. B. für $Q + R$, so finden Reaktionen statt, die erst durch das weiter unten Besprochene ermittelt werden können.

§ 7. Reaktionen auf den Grenzkurven.

Trifft die Kristallisationsbahn die Grenzkurve zwischen den Kristallisationsräumen für P , Q und R in L_1 , so sind bei Temperaturabnahme rein schematisch die folgenden Fälle zu erwarten:



An Stelle von P in (4) kann auch Q oder R der resorbierte Bodenkörper sein, an Stelle von R in (5) P oder Q der neugebildete. Weil P , Q und R prinzipiell gleichwertig sind, brauchen diese Möglichkeiten nicht gesondert betrachtet zu werden.

Das Auftreten der Reaktionen (3), (4) oder (5) auf der Grenzkurve läßt sich durch Anwendung der Schwerpunktsbeziehung aus der Lage der Punkte P , Q , R , L_1 und L_2 leicht ableiten, wobei L_2 immer eine Stelle (gleicher oder tieferer Temperatur als L_1 auf der Grenzkurve einnimmt.

Sind die Grenzkurven wie üblich gebogene Linien, so müssen wir L_2 in unmittelbarer Nähe von L_1 annehmen.

Wir bringen die Gerade $L_2 L_1$ an, also im Grenzfall die Tangente an die Grenzkurve in L_1 . Trifft diese Tangente das Innere

des Dreiecks PQR (in l_1), so liegt L_1 innerhalb des Tetraeders $L_2 PQR$ und es gilt Schema 3. Wir nennen die Grenzkurve in

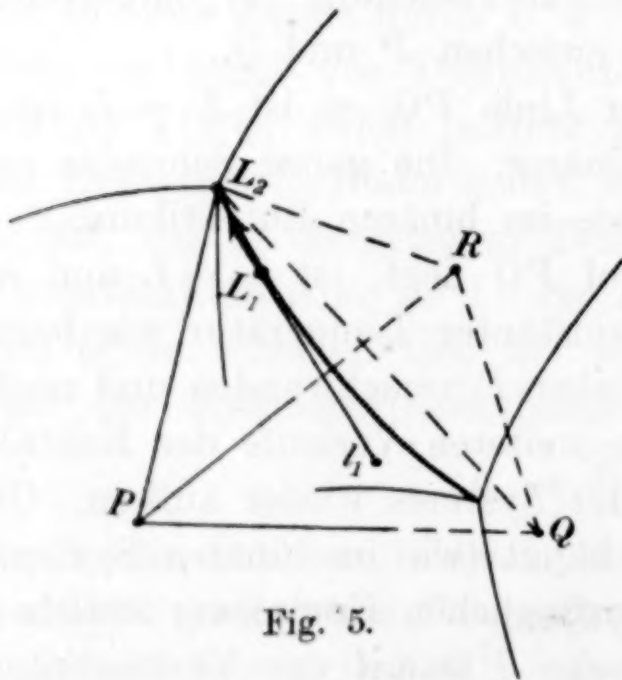


Fig. 5.

diesem Falle, entsprechend den Verhältnissen in ternären Systemen, kongruent. In Fig. 5 ist der Fall der kongruenten Grenzkurve räumlich dargestellt, in Fig. 6a durch die Lage von l_1 im Dreieck PQR .

Hat l_1 in bezug auf das Dreieck PQR die in Fig. 6b dargestellte Lage, so gilt Schema (4), wie es die folgende Überlegung zeigt:

$$L_1 = L_2 + l_1,$$

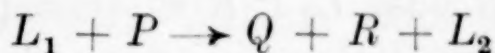
weil L_1 , L_2 und l_1 eine Gerade bilden. Nach dem Kreuzschema in Fig. 6b ist weiter zu schreiben:

$$l_1 + P = Q + R$$

oder

$$l_1 = Q + R - P,$$

was zum Kristallisationsschema



führt. Wir nennen die Grenzkurve in diesem Falle einfach inkongruent, weil nur ein Bodenkörper resorbiert wird.

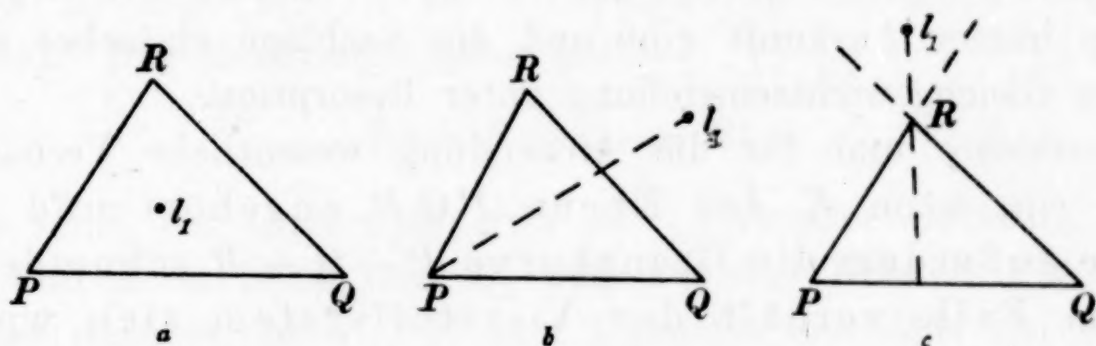


Fig. 6.

Dem Schema (5) entspricht Fig. 6c. Wie man sieht, ist hier nur die Reaktion

$$l_1 = R - P - Q$$

möglich. Die Grenzkurve ist jetzt doppelt inkongruent, weil zwei Bodenkörper bei der Kristallisation unter Temperaturabnahme resorbiert werden. Die Inkongruenz von Grenzkurven kann durch doppelte und dreifache Pfeile angedeutet werden.

Offenbar ist die Kristallisation auf kongruenten Grenzkurven vom Vorhandensein von Bodenkörpern unabhängig und daher die einfachste. Bei den inkongruenten Grenzkurven ist die Überlegung nötig, was geschieht, wenn der zu resorbierende Bodenkörper fehlt oder aufgezehrt ist.

Wir setzen zunächst voraus, daß die Reaktionen zwischen Schmelze und Bodenkörpern vollständig stattfinden und somit

stets Gleichgewicht herrscht. Ist bei der einfach inkongruenten Grenze P nicht vorhanden, so geht die Kristallisationsbahn von L_1 aus gleich auf der Grenzfläche zwischen den Räumen Q und R weiter. Ist P anfänglich vorhanden, so verläuft die Kristallisationsbahn der Grenzkurve entlang nach tieferer Temperatur, bis die Ebene L_2QR den Punkt K der ursprünglichen Schmelze erreicht. Dann sind nur die Phasen L_2 , Q und R übrig geblieben und die Kristallisationsbahn folgt weiter der Grenzfläche zwischen den Räumen Q und R . Ein zuerst Verschwinden des Schmelzrestes wäre nur möglich, wenn K in der Ebene PQR liegen würde. Dieser Spezialfall bleibt aber zunächst außer Betracht.

Bei der doppelt inkongruenten Grenzkurve kann zuerst P oder Q ausgehen, je nachdem K im Verlaufe der Kristallisation mit der Ebene L_2QR oder L_2PR zusammentrifft.

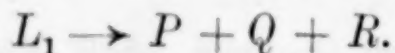
Andere Verhältnisse treten ein, wenn die der Resorption anheimfallenden Bodenkörper nicht vorhanden oder reaktionsunfähig sind. Diese für die petrographische Praxis wichtigen Fälle brauchen wohl nicht einzeln erörtert zu werden, weil das Schwerpunktsprinzip immer Auskunft gibt und die Sachlage einfacher ist als bei der Gleichgewichtseinstellung unter Resorption.

Besondere und für die Anwendung wesentliche Verhältnisse treten ein, wenn K der Ebene PQR angehört und diese Ebene außerdem die Grenzkurve $P + Q + R$ schneidet. In diesem Falle verhält das Vierstoffsystem sich wie ein ternäres. Stillschweigend machte man eine derartige Annahme z. B. beim System Forsterit-Anorthit-Kieseldioxyd, fand dann aber, daß nur die Auffassung des Systems als ein quaternäres den Kristallisationsverhältnissen gerecht wird.¹

Treffen die beiden genannten Bedingungen (K in Ebene PQR , diese Ebene die Grenzkurve schneidend) zu, so ist $L_2 = L_1$ und die Temperatur auf der Grenzkurve in L_1 ein Maximum (vgl. unten).

In dem sich ternär verhaltenden System sind verschiedene Möglichkeiten vorhanden, je nach der Lage von L_1 und K in bezug auf das Dreieck PQR .

1. L_1 liegt innerhalb des Dreiecks PQR und ist daher ein ternäres Eutektikum. Die Reaktionsgleichung (bei Fortführung von Wärme, jedoch konstanter Temperatur) lautet



¹ Vgl. H. E. BOEKE, *Zentralbl. f. Miner. usw.* (1916), 313.

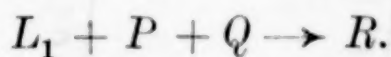
Daß die Ausgangsschmelze K innerhalb des Dreiecks PQR liegen muß, läßt sich schon daraus ersehen, daß sonst das Endergebnis unmöglich eine Mischung von P , Q und R sein könnte.

2. L_1 liegt in bezug auf das Dreieck PQR wie l_1 in Fig. 6b, also mit P in Opposition bezüglich QR . Als Reaktionsschema gilt



L_1 ist somit ein Quadrupelpunkt mit „steigender Gabelung“ (vgl. des Verfassers „Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie“ 1915, S. 124). Liegt K innerhalb des Dreiecks PQR , so ist L_1 eher als P aufgezehrt und das Ganze wird mithin als Mischung $P + Q + R$ fest. Befindet sich K dagegen im Dreieck L_1QR , so liegt die Kristallisationsbahn nach Aufzehrung von P in der Grenzfläche $Q + R$. Im weiteren Verlaufe kann dann eine Grenzkurve für einen Bodenkörper S getroffen werden, dessen darstellender Punkt außerhalb der Ebene PQR liegt. Hiermit würde sich der quaternäre Charakter des Systems kundtun.

3. L_1 liegt mit R in Konjunktion bezüglich PQ (wie Fig. 6c). Das Reaktionsschema lautet



L_1 ist somit ein Quadrupelpunkt mit „sinkender Gabelung“. Die Lage von K in bezug auf L_1 und auf das Dreieck PQR entscheidet darüber, ob L_1 , P oder Q zuerst erschöpft ist, ob also das Ganze im Punkte L_1 fest wird oder die Grenzflächen $P + R$ oder $Q + R$ weiter durchlaufen werden. Diese Verhältnisse sind aus den Erörterungen über Dreistoffsysteme bekannt und brauchen hier nicht näher ausgeführt zu werden. Beim weiteren Verlaufe der Kristallisation kann das System durch Auftreten eines Bodenkörpers S wiederum quaternärer Natur werden.

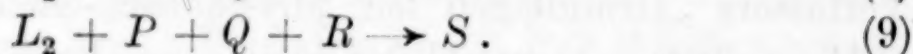
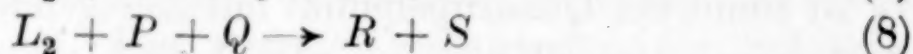
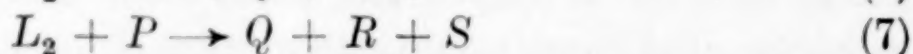
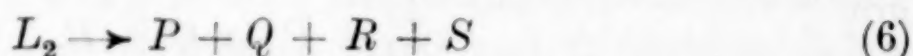
§ 8. Die Reaktionen in den invarianten Punkten.

Der darstellende Punkt einer Lösung auf der Grenzkurve schreitet in der Richtung fallender Temperatur weiter, bis ein invarianter Punkt getroffen wird und neben P , Q und R auch S als Bodenkörper auftritt. Die invarianten Punkte im Vierstoffsystem können vierfach verschiedener Art sein. Diese verschiedenen invarianten Punkte lassen sich unterscheiden: 1. nach den vier möglichen Reaktionsschemata; 2. nach den Pfeilrichtungen für sinkende Temperatur auf den vier Grenzkurven, die im invarianten

Punkt 'zusammentreffen'; 3. nach der Lage von L_2 in bezug auf P , Q , R und S .

Selbstverständlich müssen diese drei Methoden zum selben Ergebnis führen.

Die möglichen Reaktionsgleichungen sind:



Die Temperaturänderung auf den Grenzkurven für die vier Fälle in der Reihenfolge der Gleichungen (6) bis (9) ist in Fig. 7 dargestellt.

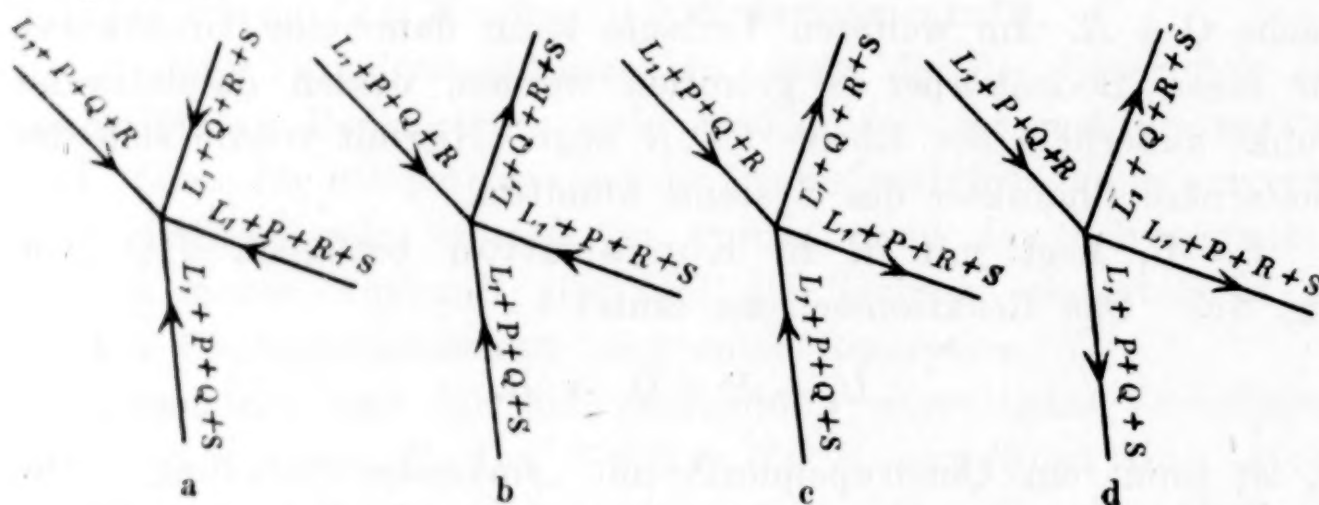


Fig. 7.

Für Gleichung (6), die dem quaternären Eutektikum entspricht, ist die Temperatur in L_2 die niedrigste, bei welcher Schmelze überhaupt möglich ist, und es zeigen somit alle Pfeilrichtungen nach L_2 (Fig. 7a). Das quaternäre Eutektikum ist immer ein Kristallisationsendpunkt. Für (7) wird der invariante Punkt verlassen, sobald P aufgezehrt (oder in sonstiger Weise nicht reaktionsfähig) ist (Fig. 7b). Die Kristallisationsbahn folgt dann der Grenzkurve $L_1 + Q + R + S$ nach tieferen Temperaturen. Entsprechend erklärt sich auch Fig. 7c für Gleichung (8): ist P zuerst aufgezehrt, so wird die Grenzkurve für $L_1 + Q + R + S$ befolgt, geht aber Q zuerst aus, so dient die Grenzkurve für $L_1 + P + R + S$ als weitere Kristallisationsbahn. Fig. 7d für Gleichung (9) braucht wohl keine nähere Erläuterung.

Die Möglichkeit, daß L_2 zuerst aufgebraucht ist, hängt mit der Lage des ursprünglichen Komplexes K in bezug auf P , Q , R und S zusammen und soll weiter unten besprochen werden.

Es bleibt noch zu erwähnen, wie sich die vier Arten invarianter Punkte durch die Lage mit Rücksicht auf das Tetraeder $PQR S$ unterscheiden. Die Schwerpunktsbeziehung gibt hier Aufschluß und man wird ohne weiteres einsehen, daß für das quaternäre Eutektikum (Gleichung 6) L_2 innerhalb des Tetraeders $PQR S$ liegen muß; daß Gleichung (7) erfüllt ist, wenn L_2 außerhalb des Tetraeders mit einem Eckpunkt in Opposition liegt (Fig. 8); Gleichung (8) für Opposition mit einer Kante und Gleichung (9) für Opposition mit einer Fläche.

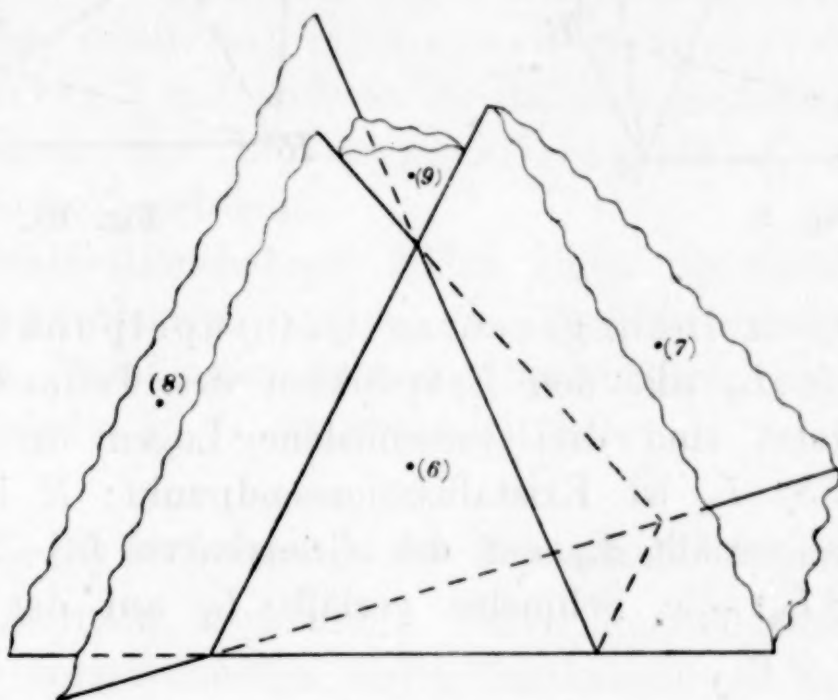


Fig. 8.

Kennt man die Bodenkörper eines invarianten Punktes und dessen Lage nach Prozenten der Komponenten, so läßt sich mit- hin der Charakter des invarianten Punktes leicht feststellen.

Man kann die drei Typen inkongruenter invarianter Punkte im (isobaren) Vierstoffsystem als einfach, doppelt und dreifach inkongruent unterscheiden, weil bei der Wärmeabfuhr ein, zwei oder drei Bodenkörper resorbiert werden.

Die Frage, wann ein inkongruenter invarianter Punkt End- punkt der Kristallisation ist und wie der invariante Punkt sonst von der Schmelze verlassen wird, ist wieder durch eine einfache Überlegung zu beantworten. Wir setzen zunächst ein fortwährend erreichtes Gleichgewicht voraus.

1. Einfach inkongruenter Quintupelpunkt. Wir ver- binden L_2 mit Q , R und S des Tetraeders $PQR S$ (Fig. 9). K muß innerhalb des Raumes $PQRSL_2$ (oder auf seiner Oberfläche) liegen, sonst hätte der Punkt L_2 gar nicht erreicht werden können.

Liegt K in $PQR S$, dann ist L_2 Kristallisationsendpunkt, liegt K in $QRSL_2$, so verläßt die Schmelze den Punkt L_2 (auf der Grenzkurve $L_2 + Q + R + S$), sobald P aufgezehrt ist.

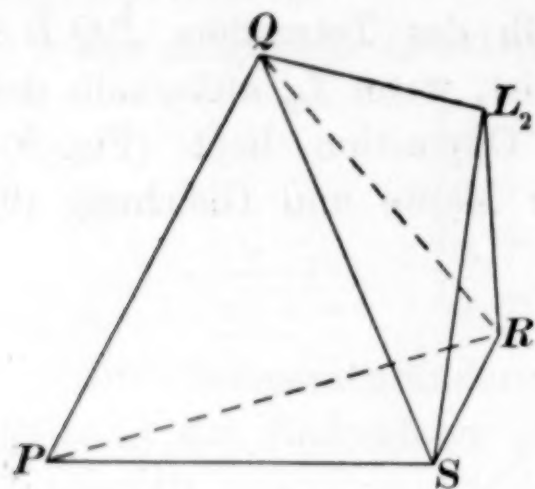


Fig. 9.

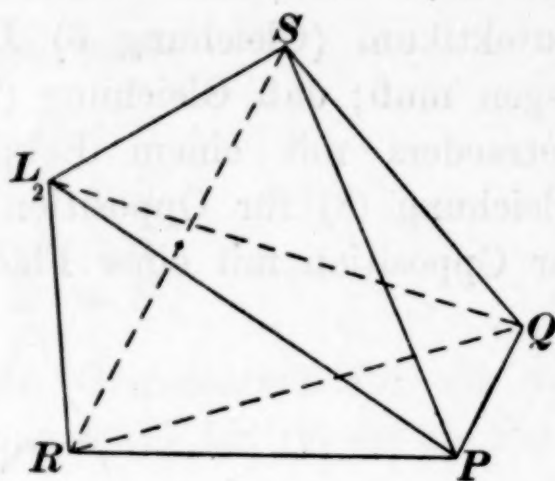


Fig. 10.

2. Doppelt inkongruenter Quintupelpunkt. Wiederum verbinden wir L_2 mit den Eckpunkten des Tetraeders $PQR S$ (Fig. 10). Jetzt sind drei verschiedene Lagen für K möglich. K in $PQR S$: L_2 ist Kristallisationsendpunkt; K in $PRSL_2$: die Schmelze verläßt L_2 auf der Grenzkurve $L_1 + P + R + S$; K in $QRSL_2$: die Schmelze verläßt L_2 auf der Grenzkurve $L_1 + Q + R + S$.

3. Dreifach inkongruenter Quintupelpunkt. Wir verbinden L_2 mit P, Q, R und S (Fig. 11). Vier verschiedene Lagen für K sind möglich. K in $PQRS$: L_2 ist Kristallisationsendpunkt; K in $PRSL_2$: die Schmelze verläßt L_2 auf der Grenzkurve $L_1 + P + R + S$ usw.

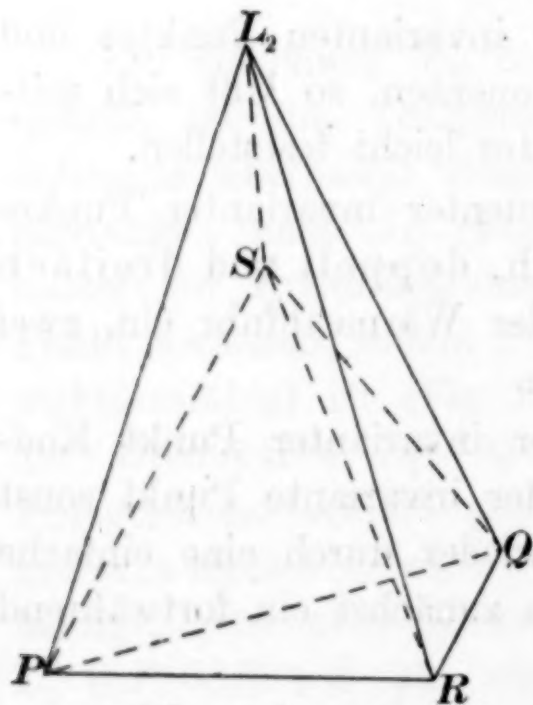


Fig. 11.

Können Resorptionen nicht stattfinden, so wird der invariante Punkt sofort von der Schmelze verlassen und zwar auf einer Grenzkurve beim einfach inkongruenten Punkt, auf einer Grenzfläche beim doppelt inkongruenten und in einem Kristallisationsraum beim dreifach inkongruenten.

Im vorhergehenden haben wir die Kristallisationsverhältnisse für den ganz allgemeinen Fall quaternärer Verbindungen abgeleitet. Ternäre und binäre Verbindungen im

Vierstoffsystem sind dann als Spezialfälle aufzufassen, bei denen die Kristallisationsbahnen und Reaktionsgleichungen nur einfacher werden können als im allgemeinen Fall.

§ 9. Enantiotrope Umwandlung eines Bodenkörpers (Modifikationsfläche).

Ist ein Bodenkörper in zwei Modifikationen P_α und P_β mit einer Gleichgewichtstemperatur möglich (Enantiotropie), so wird diese Gleichgewichtstemperatur durch die weiteren Komponenten des Systems nicht geändert. Die Kristallisationsräume für P_α und P_β treffen somit auf isothermen Grenzkurven („Modifikationskurven“) mit anderen Kristallisationsräumen zusammen und sind durch eine isotherme Grenzfläche, die „Modifikationsfläche“, getrennt.

Die Kristallisationsbahnen bilden einen Spezialfall des oben allgemein Besprochenen, indem die Modifikationsfläche überschritten, die Modifikationskurven überschritten werden, sobald P_α sich vollständig in P_β umgewandelt hat.

§ 10. Die Isothermen in den Kristallisationsräumen.

Eine quaternäre Verbindung, deren darstellender Punkt P innerhalb des entsprechenden Kristallisationsraumes liegt, schmilzt bei maximaler Temperatur. Um diesen Punkt breiten sich Isothermenflächen aus mit um so größeren Radien, je tiefer die Temperatur ist. Diese Isothermenflächen sind in erster Annäherung Kugeloberflächen und sollen nachfolgend einfachheits halber so bezeichnet werden. Die Isothermenoberflächen bilden somit den Ort der Punkte für quaternäre Schmelzen, bei konstanter Temperatur gesättigt an P . In der Nähe von P sind die isothermen Flächen volle Kugeloberflächen, in größerer Entfernung schneiden die Grenzflächen Teile davon ab, d. h. Schmelzen, deren Zusammensetzung von P stärker abweicht, können nicht mehr bloß an P , sondern nur an P und einem zweiten Bodenkörper gesättigt sein.

Für ternäre Verbindungen im Vierstoffsystem sind die Isothermenflächen Halbkugeln.

Für binäre Verbindungen sind die Isothermenflächen solche Teile der Kugeloberfläche, die durch zwei Meridiane mit einem Winkel von $70^\circ 31' 47''$ (Flächenwinkel des gleichseitigen Tetraeders) begrenzt werden.

Für die Komponenten sind die Isothermenflächen sphärische Dreiecke mit Seiten von 60° .

§ 11. Die Isothermen in den Grenzflächen.

Die Isothermen in den Grenzflächen sind in erster Annäherung Kreise. Für den gemeinsamen Mittelpunkt dieser Kreise gilt ein sehr wichtiges Gesetz: Die Konjugationslinie PQ trifft die Grenzfläche für $P + Q$ in einem Temperaturmaximum. Der thermodynamische Beweis dieser Beziehung wurde von J. W. GIBBS¹ angedeutet. Die Richtigkeit des Satzes leuchtet aber durch die folgende Überlegung sofort ein. Bei der Kristallisation einer Schmelze L muß sich der Punkt L von M (Schnittpunkt

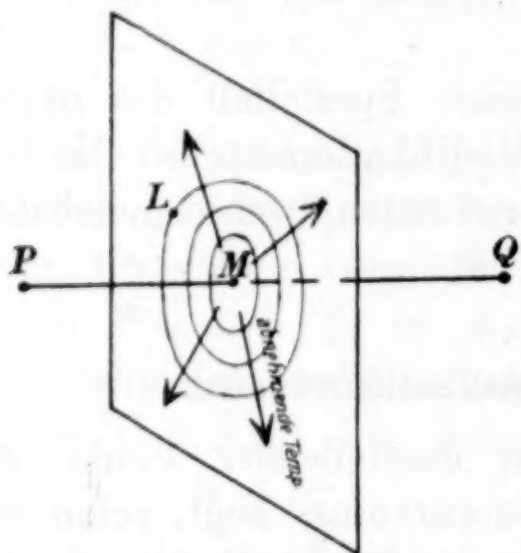


Fig. 12.

P und Q können auch an derselben Grenzfläche in M trifft.

Seite der Grenzfläche liegen.

der Konjugationslinie PQ und der Grenzfläche, Fig. 12) entfernen. Diese Kristallisation ist nach der grundsätzlichen Voraussetzung S. 207, die auf den allgemeinen Tatsachen beruht, mit Temperaturabnahme verknüpft. M ist somit ein Temperaturmaximum, sowohl in dem Fig. 12 gezeichneten Falle, wie wenn P und Q an derselben Seite der Grenzfläche liegen und die Verlängerung der Konjugationslinie PQ die

In M berührt je eine Isothermenfläche der Kristallisationsräume für P und Q die Grenzfläche.

Ein aus P und Q gebildeter Komplex verhält sich wie ein binäres System, wenn die Linie PQ die Grenzfläche selbst, nicht ihre instabile Verlängerung trifft. Der Unterschied gegenüber einem wirklichen Zweistoffsystem ist nur, daß die Zufügung von Q zur Schmelze P im Zweistoffsystem gleich eine endliche Schmelzpunktserniedrigung hervorruft, beim sich binär verhaltenden Schnitt durch das Vierstoffsystem jedoch anfänglich eine unendlich kleine Schmelzpunktserniedrigung auftreten kann. Im letzten Falle ist der Schmelzpunkt P (wie auch Q) ein Temperaturmaximum im mathematischen Sinne, im ersten Falle nicht.²

¹ J. W. GIBBS, *Transact. Conn. Acad.* **3** (1876), 155 u. 156.

² Sobald Q eine Komponente enthält, die in P nicht vorkommt, ruft die Zufügung von Q zur Schmelze P gleich eine Schmelzpunktserniedrigung hervor. Ist z. B. P eine binäre Verbindung mit den Komponenten A und B , Q eine

Liegen P und Q an verschiedenen Seiten der Grenzfläche (Fig. 12), so ist M ein binäres Eutektikum, sonst ein binärer Übergangspunkt.

Trifft die Linie PQ die instabile Verlängerung der Grenzfläche, so ist ein „verdecktes Temperaturmaximum“ im Schnittpunkte vorhanden. Der Umstand, daß die Isothermen auf den Grenzflächen in Wirklichkeit keine Kreise, die Grenzflächen auch keine Ebenen sind, schließt es jedoch aus, für einen beliebigen Punkt der Grenzfläche die Richtung fallender Temperatur aus der Lage des Temperaturmaximums abzuleiten. Die Isothermen müssen vielmehr experimentell bestimmt werden.

§ 12. Die Temperatur auf den Grenzkurven.

Auch für die Grenzkurven gilt ein wichtiges Gesetz, das die Lage eines Temperaturmaximums auf diesen Kurven leicht zu bestimmen gestattet. Die Grenzkurve für $P + Q + R$ besitzt ein Temperaturmaximum dort, wo die Konjugationsebene PQR die Grenzkurve oder ihre instabile Verlängerung schneidet. Der Beweis dieses Satzes entspricht dem auf S. 218 für die Grenzflächen gegebenen. Sind die Bodenkörper bekannt, so können somit die Pfeilrichtungen auf den Grenzkurven ohne weiteres angegeben und damit auch der Charakter der invarianten Punkte festgestellt werden.

Trifft die Ebene PQR die Grenzkurve für $P + Q + R$ in ihrem stabilen Teile, so verhält sich der Schnitt PQR des Vierstoffsystems ternär, jedoch wiederum mit der Einschränkung, daß Schmelzpunktserniedrigungen unendlich klein werden können, im Gegensatz zu den endlichen Schmelzpunktserniedrigungen im wirklichen Dreistoffsystem.

Wir können die Grenzkurven des Vierstoffsystems nach Analogie der Dreistoffsysteme als Seitenkurven und Mittelkurven unterscheiden. Die Seitenkurven fangen bei einer Tetraederfläche an und erstrecken sich dann ins Innere des Tetraeders, die Mittelkurven erreichen die Tetraederflächen nicht.

Die Temperatur auf Seitenkurven des Vierstoffsystems fällt sofort ab in der Richtung des Tetraederinnern, weil das Hinzu-

quaternäre Verbindung der Komponenten A , B , C und D , so verhält sich der Schnitt PQ bei P wie ein binäres System, während bei Q (infolge der Dissoziation der Schmelze) ein stetiges Temperaturmaximum auftritt (vgl. hierzu SCHREINEMAKERS, Die ternären Gleichgewichte I, Braunschweig 1911, S. 37 u. 273).

kommen der vierten Komponente zur Schmelze eine Schmelzpunkts-erniedrigung hervorruft.

Grenzkurven (Seiten- oder Mittelkurven), die zugleich Modifikationskurven (vgl. S. 217) sind, verlaufen isotherm.

Im Temperaturmaximum der Grenzkurven berühren sich die Isothermen auf den zugehörigen Grenzflächen und gleichzeitig auch die Grenzkurve selbst. Aber dort, wo Seitenkurven bei den ternären invarianten Punkten auf den Tetraederflächen anfangen, durchschneiden sich die Isothermen der Grenzflächen.

§ 13. Einiges über Mischkristalle im Vierstoffsystem.

Bei Mischkristallbildung in Vierstoffsystemen liegt eine große Mannigfaltigkeit vor. Auch hier ist die Schwerpunktsbeziehung immer gültig, wenn auch die Anwendung schwieriger ist, weil nicht nur die Zusammensetzung der Schmelze, sondern auch die der Bodenkörper sich während des Kristallisationsverlaufes verändert. Die Mischkristallbildung kann zwischen zwei, drei oder vier der Komponenten auftreten, sie kann unbeschränkt oder beschränkt sein. Ausführliche Erörterungen über Spezialfälle bei Mischkristallen in Vierstoffsystemen finden sich bei PARRAVANO l. c. Nachfolgend sind nur einige Hauptsachen kurz besprochen.

Binäre Mischkristalle ohne Lücke. Bilden die Komponenten A und B eine lückenlose Mischkristallreihe, so ist nur

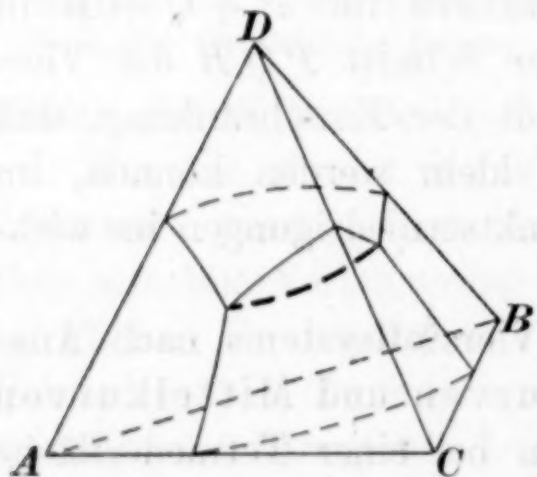


Fig. 13.

ein Kristallisationsraum für A und B zusammen vorhanden. Treten keine Verbindungen im System auf, so gibt es im ganzen nur drei Kristallisationsräume, drei Grenzflächen und eine Grenzkurve im Tetraeder (Fig. 13). Diese Grenzkurve kann ein Temperaturmaximum oder -minimum aufweisen und zwar dann, wenn die darstellenden Punkte der Lösung L , der Bodenkörper

C und D und der zugehörigen Mischkristalle in einer Ebene liegen.

Ein quaternäres Eutektikum tritt im Falle der Fig. 13 nicht auf.

Die Kristallisationsbahnen im Raume (A, B) sind verschieden, je nachdem sich die Mischkristalle fortwährend mit der Schmelze in Gleichgewicht setzen oder eine solche Veränderung der einmal ausgeschiedenen Mischkristalle ausbleibt (fraktionierte Misch-

kristallbildung). Der letztere Fall ist mineralogisch wohl der häufigere (Zonarbau) und auch theoretisch der einfachere. Er ist im nachfolgenden vorausgesetzt. Die Kristallisationsbahnen im Raume (A, B) sind gebogene Linien, deren Tangente immer nach dem darstellenden Punkte der zugehörigen Mischkristalle gerichtet ist. Der Beweis entspricht Fig. 64 in des Verfassers „Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie“ 1915, S. 130. Ist in der binären Mischkristallreihe oder in der Grenzkurve ein Temperaturminimum oder -maximum vorhanden, so stellt sich eine „unüberschreitbare Linie“ für die Kristallisationsbahnen ein.

Auf den Grenzflächen $(A, B) + C$ und $(A, B) + D$ sind die Tangenten der Kristallisationsbahnen immer nach der Verbindungslinie von C (bzw. D) und den zugehörigen Mischkristallen gerichtet.

Für unbeschränkte Mischkristallbildung zweier Verbindungen im Vierstoffsystem (z. B. Plagioklas im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) sind die Kristallisationsverhältnisse nach obigem leicht zu deuten.

Binäre Mischkristalle mit Lücke. Bilden A und B zwei Reihen von isomorphen oder isodimorphen Mischkristallen, so sind die Verhältnisse von den in Fig. 2, S. 206 dargestellten nur wenig verschieden. Nur ist der Bodenkörper in den Räumen für A und B variabel. Systeme dieser Art besitzen ein quaternäres Eutektikum (oder evtl. mehrere, wenn Verbindungen als Bodenkörper im System auftreten). Besonders sei noch bemerkt, daß die Grenzkurven, die sich von den Tetraederflächen ABC und ABD ins Innere des Tetraeders erstrecken, sofort nach tieferen Temperaturen abfallen.

Ternäre Mischkristalle. Bilden die Komponenten A , B und C eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, so wird das Tetraeder durch nur eine Grenzfläche in zwei Kristallisationsräume geteilt und zwar für die Mischkristalle und für die Komponente D (Fig. 14). Jeder Punkt der Grenzfläche stellt eine Lösung dar, im Gleichgewichte mit einem Mischkristall der

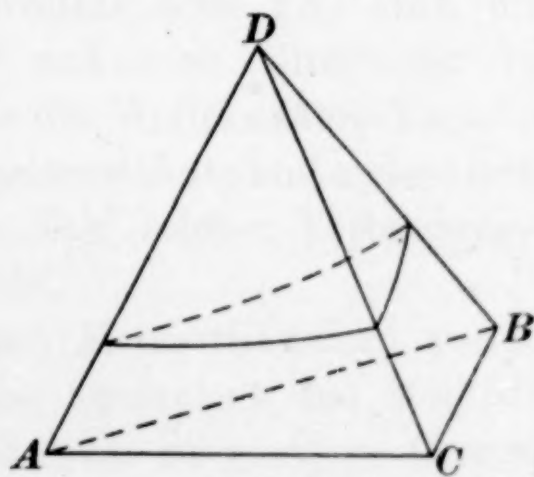


Fig. 14.

Tetraederfläche ABC und gleichzeitig mit D . Diese Grenzfläche kann ein Minimum, ein Maximum oder einen Sattelpunkt in bezug auf die Temperatur aufweisen, was sich durch die Lage der Isothermen

äußert. Danach richten sich auch die Kristallisationsbahnen. Viel verwickelter werden die Fälle der beschränkten ternären Mischkristallbildung im Vierstoffsystem. Ihre Behandlung ist besser aufzuschieben, bis mineralogische Beispiele vorliegen.

Quaternäre Mischkristalle. Bilden die vier Komponenten eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, so ist das ganze Tetraeder ein Kristallisationsraum. Darin können dann Kristallisationsbahnen und Isothermen konstruiert werden. Nimmt man bei petrogenetisch wichtigen Systemen die Oxyde als Komponenten, so sind Fälle lückenloser quaternärer Mischkristallbildung nicht zu erwarten. Bei beschränkter Mischbarkeit sind die Verhältnisse im großen ganzen wie oben § 3—12 beschrieben, mit der Erweiterung, daß die Bodenkörper variabler Zusammensetzung sein können. Auf Einzelheiten soll einstweilen nicht eingegangen werden.

Frankfurt a. M., Mineralogisch - petrographisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Sept. 1916.

Über Heteropolyvanadinate.

Von ARTHUR ROSENHEIM und MARIANNE PIECK.¹

(Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XIV. Mitteilung.)

In der vorigen XIII. Mitteilung² über Iso- und Heteropolysäuren ist auf die Analogie der Zusammensetzung und Konstitution der Polyvanadinate mit den Polymolybdänanen und -Wolframaten hingewiesen worden und es konnte gezeigt werden, daß die Abweichungen in dem Verhalten dieser Verbindungsreihen gesetzmäßig aus der verschiedenen Elektroaffinität der drei Säuren sich ableiten läßt. Entsprechend der schwächeren Elektroaffinität der Vanadinsäure sind die Polyvanadinate mehr den hydrolytischen Einflüssen unterworfen und weniger zur Bildung komplexer Metallanionen geneigt als die beiden anderen Reihen, mit denen sie sonst sehr weitgehende Ähnlichkeit zeigen. Ganz ebenso verhält sich, verglichen mit Wolframsäure und Molybdänsäure, die Vanadinsäure in Heteropolyverbindungen. Die Zahl der nur Vanadinsäure enthaltenden Heteropolyanionen ist sehr viel geringer als der molybdänsäure- und wolframsäurehaltigen und auch ihre Beständigkeit gegen Hydrolyse ist eine viel kleinere. Dagegen sind eine große Anzahl sehr gut charakterisierte Heteropolysalzreihen bekannt, die in ein und demselben komplexen Anion außer dem „zentralen Metalloidatom“ Molybdänsäure oder Wolframsäure zugleich mit Vanadinsäure enthalten. FRIEDHEIM³ und seine Mitarbeiter vor allen haben sehr viele solcher Salze, wie die Wolframsäure-Vanadinsäurephosphate, Molybdänsäure-Vanadinsäuresilikate und andere mehr beschrieben, und es ist sicher, daß die Zahl solcher Verbindungen sich noch außerordentlich vermehren läßt.

In diesen teilweise sehr beständigen Heterotripleanionen verhält sich das Vanadinsäureradikal vollständig äquivalent den Molybdänat- bzw. Wolframresten und ist offenbar bis zu gewissen Grenzen gegen dieselben austauschbar.

¹ Vgl. MARIANNE PIECK, Über Heteropolyaquaosäuren. Dissert. Berlin 1916.

² Z. anorg. u. allgem. Chem. **96** (1916), 139.

³ GMELIN-KRAUT III, **2**, S. 186 u. ff.

Eine Sonderstellung diesen Heteropolysalzreihen gegenüber schienen bisher diejenigen Verbindungen einzunehmen, deren komplexe Anionen nach den analytischen Befunden neben Vanadinsäure nur Wolframsäure oder Molybdänsäure enthalten. Die Zusammensetzung der Wolframsäure- und Molybdänsäurevanadinate ist scheinbar viel komplizierter und wechselnder, als die der anderen Heterodireihen. Während die letzteren fast durchgängig im komplexen Anion auf ein Atom des stärker elektronegativen Zentralatoms eine einfache rationale, bis zur Grenzzahl 12 ansteigende Anzahl der schwächer elektronegativen Metallsäureradikale enthalten, ist hier das Zahlenverhältnis zwischen den Vanadinatradikalen einerseits und den Wolframat bzw. Molybdänatradikalen andererseits ein viel wechselnderes. Es läßt sich bei der annähernd gleichen Elektroaffinität der Vanadinsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure nicht feststellen, welches Element das Vanadium oder Wolfram bzw. Molybdän als „Zentralatom“ des komplexen Anions fungiert. Angesichts dieser Verhältnisse konnte man annehmen, daß die Heteropolyvanadinate sich den Gesetzmäßigkeiten der Miotischen Hypothese nicht würden einordnen lassen und W. Prandtl¹, der die Brauchbarkeit dieser Annahmen überhaupt bezweifelt, versuchte deshalb in einer Reihe von Untersuchungen den Nachweis zu führen, daß diese Reihen als Doppelsalze von Hexavanadinen mit sauren Wolframat bzw. Molybdänaten aufzufassen seien. Gegen seine Ausführungen haben wir bereits in der XII. und XIII. Mitteilung² Stellung genommen.

Begnügt man sich nun nicht nur mit der analytischen Untersuchung der Heteropolyvanadinate, so findet man, daß die Wolframsäurevanadinate und sicherlich ebenso die Molybdänsäurevanadinate als wesentlichen Bestandteil im komplexen Anion konstitutiv gebundenes Wasser enthalten. Sie sind also ganz entsprechend den Polywolframat-, -molybdän- und -vanadinaten Heteropolyaquate und als solche Analoga der oben angeführten Heterotrisalzreihen wie der Wolframsäurevanadinsäurephosphate. In ihnen sind also die Vanadinatradikale äquivalent den Wolframat- bzw. Molybdänatradikale um ein zentrales Wassermolekül gelagert.

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich, wie im Folgenden zunächst für die Wolframsäurevanadinsäureaquate gezeigt werden

¹ *Z. anorg. Chem.* **73** (1912), 234; **79** (1913), 97; **92** (1915), 198; **93** (1915), 45; *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **48** (1915), 692.

² *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **93** (1915), 273; **96** (1916), 139.

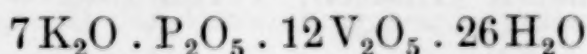
soll, Formulierungen, die sich vollständig den Formelbildern der anderen Heteropolyreihen anschließen und auch den chemischen Reaktionen der verschiedenen Reihen gerecht werden.

I. 12-Vanadinsäurephosphate.

Die Anzahl der Heteropolyvanadinatreihen, die außer dem zentralen Metalloidatom im komplexen Anion nur Vanadinatradikale enthalten, ist, wie oben angeführt, außerordentlich viel geringer als die der Heteropolymolybdänate und -Wolframate. Bisher bekannt sind nur einige Vanadinsäurejodate, -Arsenate und -Phosphate.¹ Innerhalb dieser Reihen sind die Verbindungsformen auch sehr viel weniger mannigfaltig als bei den Molybdänaten und Wolframat; eine Tatsache, die, wie erwähnt, unzweifelhaft auf die geringere Elektroaffinität der Vanadinsäure und die dadurch bedingte Empfindlichkeit der Verbindungen gegen Hydrolyse zurückzuführen ist. Sowohl bei den Vanadinsäurearsenaten wie bei den -Jodaten sind nur sehr vanadinatarme Verbindungsreihen darstellbar. Nur die Vanadinsäurephosphate existieren in mehreren Reihen und nur bei ihnen gibt es Salze, deren Zusammensetzung dem Typus der „Grenzreihen“ entspricht, die also im komplexen Anion auf ein Phosphoratom zwölf Vanadinatradikale enthalten.

Diese zuletzt von FRIEDHEIM gemeinsam mit SZAMATOLSKI² und K. MICHAELIS³ beschriebenen und als „Purpureoreihe“ bezeichneten Verbindungen wurden etwas eingehender untersucht, um zu ermitteln, welches Vanadinatradikal in den „Grenzreihen“ den in den Heteropolymolybdänaten und -wolframat angenommenen $\text{Mo}_2\text{O}_7^{\text{II}}$ - bzw. $\text{W}_2\text{O}_7^{\text{II}}$ -Radikalen entspreche: es war zweifelhaft, ob der Divanadinatrest $\text{V}_2\text{O}_6^{\text{II}}$ oder etwa einer der Pyrovanadinatreste $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{\text{II}}$ oder $\text{V}_2\text{O}_7^{\text{IV}}$ in die komplexen Heteropolyanionen eintrete.

Es sind bisher nur zwei Salze dieser Reihe isoliert worden. Durch Absättigung einer wäßrigen Ammoniumphosphatlösung mit Vanadiumpentoxyd bei ungefähr 50–60° erhielten FRIEDHEIM und SZAMATOLSKI das aus tief purpurroter Lösung kristallisierte Ammoniumsalz $7(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ und bei doppelter Umsetzung seiner Lösung mit Kaliumchlorid ein Kaliumsalz, dem sie, ohne genau stimmende Analysenwerte zu erhalten, die Formel

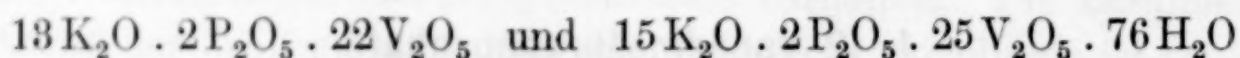


¹ Vgl. GMELIN-KRAUT III, 2, S. 124 u. ff.

² *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 1530, 2600; GMELIN-KRAUT III, 2, S. 125.

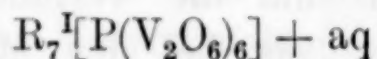
³ *Z. anorg. Chem.* **5** (1894), 437.

zuerteilen. FRIEDHEIM und MICHAELIS erhielten dann später bei der erneuten Untersuchung des letzteren Salzes Präparate, die auf die beiden Formeln:



stimmten, mithin in ihrer Zusammensetzung um die früher angenommene Formel schwankten.

Es ist bemerkenswert, daß, wenn man für diese Verbindungen die Formulierung der WERNER-MIOLATISCHEN Theorie annimmt, und ihnen etwa die Strukturformel:



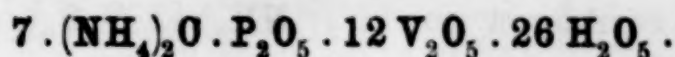
zuschreibt, in ihnen wahre Neutralsalze dieser Grenzreihe vorliegen. Daß diese Salze sehr empfindlich gegen Hydrolyse sind, hat schon FRIEDHEIM beobachtet. Er gibt an, daß zu ihrer Darstellung oder Umkristallisation die wässerigen Lösungen höchstens auf 50–60° erhitzt werden dürfen und daß bei höherer Temperatur unter Zersetzung sich Vanadinsäure ärmere Verbindungen bilden.

Bei der Darstellung des Ammoniumsalzes wurden die Angaben von FRIEDHEIM im wesentlichen bestätigt. Sättigt man eine Lösung von Diammoniumhydrophosphat mit Vanadiumpentoxyd¹ bei 50–60° ab, so erhält man eine sehr tiefpurpurote Lösung aus der violettrote Kristallplatten sich abscheiden. Bei weiterem Einengen der Lösung kristallisiert gleichzeitig ein hellrotes Ammoniumpolyvanadinat aus.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man eine Suspension von 12 Mol. Ammoniummetavanadinat im Wasser mit 1½ Mol. Phosphorsäure versetzt und zu der auf 60° erwärmten Lösung zur Verhinderung der Hydrolyse etwas Salzsäure gibt. Angewandt wurden: 28 g NH_4VO_3 · 4,8 g H_3PO_4 (spez. Gew. 1.70) und 50 ccm 1/1 n. HCl. Aus der tiefpurpurroten Lösung schied sich erst etwas Vanadinsäurehydrat ab, das abfiltriert wurde, und aus dem Filtrate kristallisierten die violettroten Kristallplatten des Ammoniumvanadinsäurephosphates. Beim weiteren Einengen der Lauge wurden hellgelbe Kristallkrusten erhalten, Verbindungen der vanadinsäureärmeren Reihen.

¹ Dargestellt durch vorsichtiges Abrösten von gepulvertem Ammoniumvanadinat unterhalb der Schmelztemperatur von Vanadiumpentoxyd.

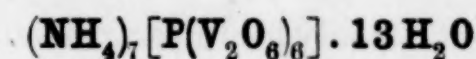
Die Analysen¹ der nicht umkristallisierten Präparate führte in Übereinstimmung mit FRIEDHEIM zu der Formel:



	Berechnet:	Gefunden:	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	11.52	11.49	11.87%
P_2O_5	4.49	4.38	4.66
V_2O_5	69.18	69.15	68.85
H_2O	14.81		

Die Verbindung löst sich in Wasser von 50–60° zu einer tiefpurpurroten Lauge, aus der man das unten beschriebene Salz erhält, das in seinen äußeren Eigenschaften dieser Verbindung vollständig gleicht. Beim Sieden der Lösung jedoch scheidet sich Vanadiumpentoxyd ab und es kristallisieren dann hellgelbe Salze der vanadinsäurearmen Reihen aus.

Die Konstitutionswasserbestimmungen des Salzes ergaben keine einwandfreien Ergebnisse. Der Wasserverlust bei 100° und die Entwässerungsgeschwindigkeit bei 76° sprachen zwar dafür, daß kein konstitutiv gebundenes Wasser in dem Salze enthalten sei und ergaben einen Verlust von 14,94 bzw. 15,06%; jedoch waren bei diesen Temperaturen zugleich mit dem Wasser geringe Mengen Ammoniak entwichen. Immerhin spricht dieser Befund dafür, daß, wenn man dieser Verbindung die Konstitution der anderen Grenzreihen zuerteilt und sie formuliert als



der zweiwertige V_2O_6 -Rest den Mo_2O_7 - bzw. W_2O_7 -Radikalen äquivalent ist.

Wie in der vorigen Mitteilung² gezeigt ist, sind keine Iso-Polyvanadinate bekannt, die mehr als 6 Vanadiumatome im komplexen Anion enthalten; ihre wässrigen Lösungen haben eine gelbrote Färbung.

Diese 12-Vanadinsäurephosphate nehmen unter den Polyvanadinen als Verbindungen der vanadinsäurereichsten komplexen Anionen offenbar eine Sonderstellung ein; ihre Lösung ist tiefdunkelpurpurrot gefärbt.

¹ Der Vanadiumgehalt der Verbindung wurde jodometrisch ermittelt. Zur Phosphorsäurebestimmung wurde in der Lösung der Substanz Vanadiumpentoxyd durch Schwefeldioxyd reduziert und dann die Phosphorsäure mit Molybdänmischung gefällt.

² Z. anorg. u. allgem. Chem. 96 (1916).

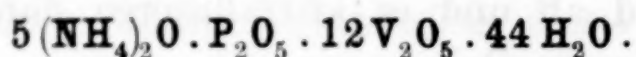
Die Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens der Verbindung bei 25° in reziproken Ohm hat folgendes Ergebnis.

Äquivalentes Leitvermögen von $\frac{1}{7} \{ (\text{NH}_4)_7 [\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O} \}$ bei 25°

V	16	32	64	128	256	512	1024
λ	83.8	94	104	114.2	122.6	132.4	141.5

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 47.5.$$

Diese Werte sprechen dafür, daß die Verbindung nicht als normales siebenbasisches Salz in wässriger Lösung dissoziiert; es wird wahrscheinlich Ammoniak hydrolytisch abgespalten. Diese Annahme stimmt mit der Tatsache überein, daß die Verbindung beim vorsichtigen Umkristallisieren, wie schon erwähnt, Ammoniak verliert. Solche Präparate ergaben bei der Analyse die Formel:

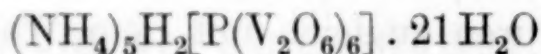


Berechnet:

Gefunden:

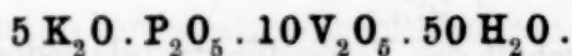
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	7.68	7.81	7.66	7.54	7.63%
P_2O_5	4.22		3.98	4.01	4.22
V_2O_5	64.80		64.60	65.10	65.10
H_2O	23.40				

Aus dem siebenbasischen Neutralsalze ist mithin ein fünf-basisches Salz:



geworden. Auch hier ergaben die Konstitutionswasserbestimmungen keine einwandfreien Ergebnisse, da zugleich mit dem Wasser, Ammoniak entwich.

Noch stärker der Hydrolyse unterworfen als die Ammoniumverbindungen ist das Kaliumvanadinsäurephosphat, von dem im Gegensatz zu den Angaben von FRIEDHEIM und seinen Mitarbeitern kein Präparat isoliert werden konnte, das in seiner Zusammensetzung der gesättigten Grenzreihe entspricht. Versetzt man eine wässrige Lösung von 2 Mol. KH_2PO_4 mit einer Lösung von 1 Mol. KVO_3 , so nimmt dieselbe eine tiefpurpurrote Färbung an. Beim Erwärmen wird sie fast vollständig entfärbt, um beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbe zu zeigen. Nach dem Einengen scheiden sich tiefviolettrote Kristalltafeln aus, die im Äußeren dem obigen Ammoniumsalz vollständig gleichen. Ihre Analyse ergab die Formel:

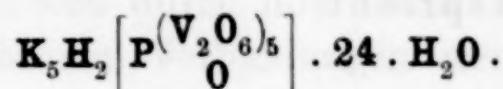


Berechnet:

Gefunden:

K_2O	14.12	14.05	14.09	14.02%
P_2O_5	4.26	4.49	4.60	4.25
V_2O_5	54.66	54.55	54.49	54.45
H_2O	26.96		27.31	27.18

Die Entwässerungskurve ergab, daß die Verbindung 1.05% = 2 Mol. H₂O (ber. 1.08%) festgebunden enthält und nach dem Vertreiben dieser letzten beiden Mol. zersetzt ist. Dieser Befund entspricht der Formel



Das Salz ist also die Verbindung einer ungesättigten Grenzreihe. Die Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens ergab:

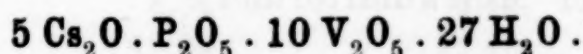
Äquivalentes Leitvermögen von $\frac{1}{5} \{ \mathbf{K_5H_2 \left[P \left(\begin{smallmatrix} V_2O_6 \\ O \end{smallmatrix} \right)_5 \right] \cdot 24 H_2O} \}$ bei 25°

V	16	32	64	128	256	512	1024
λ	80.4	94.3	105.1	115.9	124.7	133.5	141.9

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 47.6.$$

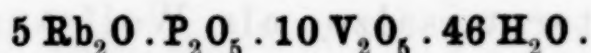
Diese Werte sind fast vollständig mit den bei dem siebenbasischen Ammoniumsalze enthaltenen Zahlen identisch.

Wurde eine Lösung des siebenbasischen Ammoniumsalzes mit einer Lösung von Cäsiumchlorid versetzt, so fiel ein dunkelrotbraunes Kristallpulver aus, das aus lauwarmem Wasser umkristallisiert aus mikroskopischen rechteckigen Tafeln bestand. Die Analyse dieses Cäsiumsalzes führte zu einer dem Kaliumsalze analogen Formel:



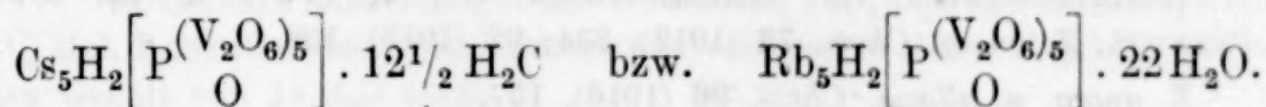
	Berechnet:	Gefunden:
Cs ₂ O	36.51	36.09%
P ₂ O ₅	3.62	3.46
V ₂ O ₅	47.17	47.67
H ₂ O	12.60	12.49

Das Rubidiumsalz wurde ebenso aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Umsetzung mit Rubidiumsulfatlösung in braunroten Täfelchen erhalten.



	Berechnet:	Gefunden:
Rb ₂ O	25.07	25.20%
P ₂ O ₅	3.80	3.89
V ₂ O ₅	48.93	48.23
H ₂ O	22.20	22.06

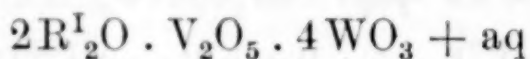
Sowohl das Cäsiumsalz wie das Rubidiumsalz enthalten 2 Mol. konstitutiv gebundenes Wasser und sind demnach zu formulieren:



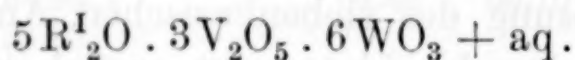
Diese Ergebnisse beweisen, daß in den vanadinsäurereichsten Heteropolyvanadinen das zweiwertige Radikal $(V_2O_6)^{II}$ anzunehmen ist, das den Radikalen $(W_2O_7)^{II}$ bzw. $(Mo_2O_7)^{II}$ in den Heteropolywolframat- bzw. -Molybdänaten entspricht.

II. Wolframsäure-Vanadinsäure-Aquate.

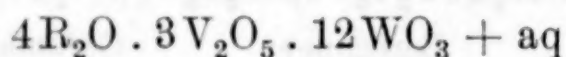
Unter den bisher als Vanadinwolframat- bezeichneten Heteropolysalzen¹ sind drei verschiedene Verbindungsreihen zu unterscheiden. Zwei derselben zeigen qualitativ die Reaktionen der Parawolframate; eine Reihe gelbroter Verbindungen hat die molekulare Zusammensetzung:



und eine Reihe bichromatfarbiger Salze die Zusammensetzung:



Die dritte Reihe dagegen zeigt die qualitativen Reaktionen der Metawolframsäure; es sind dies tiefpurpurrote in Oktaeder kristallisierende Salze, die analytisch noch nicht einwandfrei untersucht, meist mit der Molekularformel



belegt sind. — Die übrigen in der Literatur verzeichneten Verbindungen dürften sowohl in bezug auf ihre Einheitlichkeit, wie auf ihre Zusammensetzung einer schärferen Kritik nicht standhalten.

Die Untersuchung dieser drei Verbindungsreihen ergab, daß sie sämtlich Konstitutionswasser enthalten und daß sie demnach als Heterotrisalze, als Wolframsäure-Vanadinsäure-Aquate aufgefaßt werden können. Die qualitative Differenzierung in Parawolframat- und metawolframatähnliche Reihen gibt im Anschluß an die früher erörterte Konstitution dieser Wolframate² Anhaltspunkte für die Strukturmöglichkeiten auch dieser Verbindungen.

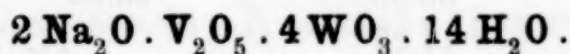
¹ Literaturangaben vgl. GMELIN-KRAUT III, 2, S. 179 u. ff., sowie W. PRANDTL, *Z. anorg. Chem.* **73** (1912), 234; **92** (1915), 198.

² *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **96** (1916), 157.

Sättigt man wässrige Lösungen von Alkaliparawolframat in der Siedehitze mit Vanadiumpentoxyd ab, so kristallisieren aus der roten Lösung die gelbroten Verbindungen gemischt mit geringeren Mengen der purpurroten metawolframatähnlichen Salze aus. Beide Reihen unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit und zwar sind im allgemeinen die gelbroten Verbindungen weniger löslich und nur das purpurrote Ammoniumsalz ist unlöslicher als die entsprechende gelbrote Verbindung. A. ROSENHEIM¹ hat zuerst diese Verbindungen dargestellt und untersucht; später haben sie FRIEDHEIM², FRIEDHEIM und LÖWY³ und neuerdings PRANDTL und HECHT⁴ studiert.

1. Gelbrote Reihe.

Das Natriumsalz dieser Reihe wurde durch Absättigung einer wässrigen Lösung von Natriumparawolframat mit Vanadiumpentoxyd in der Siedehitze in guter Ausbeute erhalten. Es kristallisiert in großen prismatischen Tafeln⁵. Die Analyse⁶ führte übereinstimmend mit den älteren Angaben zu der Formel:



	Berechnet:	Gefunden:	
Na ₂ O	8.34	8.43	8.02%
V ₂ O ₅	12.24	12.43	12.40
WO ₃	62.44	62.26	62.53
H ₂ O	16.95	16.88	17.05

Die Bestimmung des Konstitutionswassers ergab zwischen 110–170° einen konstanten Wasserverlust von 14.2% = 12 Mol. H₂O, mithin einen Gehalt von 2 Mol. Konstitutionswasser. Auch dieses Ergebnis stimmt mit den älteren Befunden scharf überein.⁷

¹ *Lieb. Ann.* **251** (1889), 197.

² *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 1505.

³ *Z. anorg. Chem.* **6** (1894), 11.

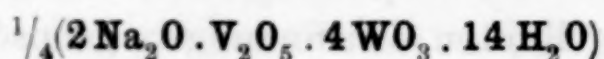
⁴ *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **92** (1915), 198.

⁵ Vgl. *Lieb. Ann.* **251** (1889), 213.

⁶ Der Vanadiumgehalt wurde jodometrisch ermittelt. Der Gesamtgehalt an Wolframtrioxyd und Vanadiumpentoxyd wurde durch Fällung der Metallsäuren mit Quecksilberoxyd und Verglühen der Quecksilbersalze festgestellt.

⁷ ROSENHEIM fand früher in der Verbindung 14¹/₄ H₂O und dementsprechend 2¹/₄ Mol. Konstitutionswasser. FRIEDHEIM verbesserte dieses Ergebnis und wies den Gehalt von 14 H₂O nach.

Die Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens des Salzes bei 25° ergab:

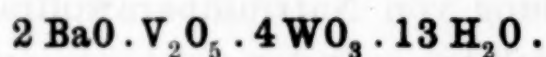


V	32	64	128	256	512	1024
λ	89.3	99.6	109.7	118.1	124.4	133.0

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 43.70.$$

Das Kaliumsalz $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hat ROSENHEIM schon früher¹ dargestellt und in ihm einen Gehalt von 2 Mol. Konstitutionswasser nachgewiesen.

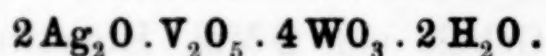
Durch doppelte Umsetzungen wurden aus wässrigen Lösungen dargestellt das Barium-, Silber- und das Guanidiniumsalz. Das Bariumsalz kristallisiert in schönen gelbroten rhombischen Tafeln. Seine Analyse führte in Übereinstimmung mit den älteren Angaben zu der Formel:



	Berechnet:	Gefunden:	
BaO	18.62	18.70	18.81%
V_2O_5	11.07	10.94	10.90
WO_3	56.08	55.82	55.96
H_2O	14.23	14.37	

Die Konstitutionswasserbestimmung ergab hier zwischen 110° und 170° einen konstanten Wasserverlust von $13.10\% = 12$ Mol., mithin einen Gehalt von 1 Mol. Konstitutionswasser.

Das Silbersalz wurde als tiefziegelroter glänzender mikrokristallinischer Niederschlag erhalten. Seine Analyse führte ebenfalls in Übereinstimmung mit den älteren Befunden zu der Formel:



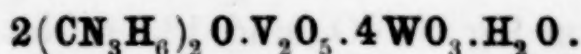
	Berechnet:	Gefunden:	
Ag_2O	28.81	28.63	28.85%
V_2O_5	11.30	11.42	11.36
4WO_3	57.66	57.35	57.39
H_2O	2.23	2.48	

Das Salz verliert weder beim Erwärmen bis auf 170° noch beim Stehen über Phosphorpentoxyd Wasser und enthält demgemäß 2 Mol. Konstitutionswasser.

Das Guanidiniumsalz besteht aus langen rötlichgelben Nadeln. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und läßt sich aus

¹ l. c.

siedendem Wasser unzersetzt umkristallisieren. Seine Analyse ergab die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:	
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O}$	19.43	19.75	19.35%
V_2O_5	13.00	12.85	12.96
WO_3	66.28	66.59	65.90
H_2O	1.22		

Das Salz erleidet weder beim Erwärmen noch beim Stehen über Phosphorpentoxyd Gewichtsverlust. Es enthält mithin 1. Mol. Konstitutionswasser. Die Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens bei 25° ergab:

$$\frac{1}{4}(2(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}.)$$

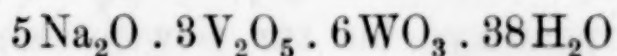
V	32	64	128	256	512	1024
λ	85.3	95.2	104.1	114.0	125.0	131.3

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 46.0.$$

Die sämtlichen untersuchten Salze enthalten, wie diese Ergebnisse beweisen, Konstitutionswasser und man ist daher wohl berechtigt, sie als Verbindungen eines Heterotrianiens zu betrachten. Der Wassergehalt der einzelnen Verbindungen differiert etwas; welche Folgerungen sich aus den Befunden für die Strukturmöglichkeiten der komplexen Anionen ergeben, wird am Schlusse dieser Abhandlung zugleich mit der Erörterung der anderen Reihen erwogen werden. Die bei den Bestimmungen des äquivalenten Leitvermögens erhaltenen Werte sind die vierbasischer Salze.

2. Bichromatfarbige Reihe.

FRIEDHEIM und LOEWY¹ haben zuerst das Natriumsalz dieser Reihe durch Einwirkung von Natriummetavanadinat auf Natriumparawolframat dargestellt und für dasselbe die Formel

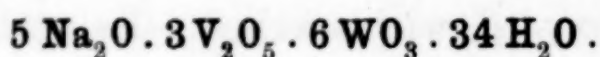


ermittelt. PRANDTL und HECHT² erhielten die Verbindung mit einem Wassergehalt von 35 H₂O durch Ansäuern gemischter Lösungen

¹ Z. anorg. Chem. 6 (1894), 13.

² Z. anorg. u. allgem. Chem. 92 (1915), 206.

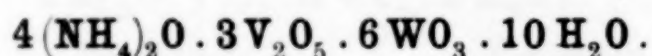
von Natriumwolframat und Natriumvanadinat mit Essigsäure. Das Salz wurde nach FRIEDHEIM und LOEWY dargestellt, indem eine wässrige Lösung von 9 g NaVO_3 und 13.5 g Natriumparawolframat über Schwefelsäure eingengt wurde. Aus der rotgelben Lösung kristallisierten bichromatfarbige glänzende Rhomboeder, die durch scharfes Zentrifugieren getrocknet wurden. Die wässrige Lösung des Salzes wird ebenso wie die der Salze der rotgelben Reihe bei Zusatz von Mineralsäuren unter Abscheidung von Wolframtrioxyd zersetzt. Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel:



	Berechnet:	Gefunden:		Gefunden von PRANDTL und HECHT:		
Na_2O	10.83	10.90	10.86%	10.66	11.05	10.88%
V_2O_5	19.12	19.20	19.19	18.77	18.60	19.14
WO_3	48.64	48.68	48.63	48.86	48.95	48.41
H_2O	21.41	21.40				

Die Bestimmung des Konstitutionswassers ergab bei 110–150°, sowie beim Stehen über Phosphorpentoxyd einen Wasserverlust von 19.0% = 30 Mol. H_2O . Demgemäß einen Konstitutionswassergehalt von 4 Mol., ganz im Einklang mit den Angaben von FRIEDHEIM und LOEWY.

Zur Darstellung des entsprechenden Ammoniumsalzes wurden 12.1 g Ammoniumparawolframat und 8.4 g Ammoniummetavanadinat zusammen in Wasser gelöst. Aus der roten Lauge kristallisierte beim Einengen über Schwefelsäure zuerst wolframsäurefreies Polyvanadinat aus, dann wurden bichromatfarbige Kristallkrusten erhalten, deren Analyse ergab, daß ein vierbasisches Ammoniumsalz desselben Anions, wie des obigen fünfbasischen Natriumsalzes vorlag:

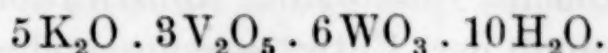


	Berechnet:		Gefunden:	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8.94		9.08	9.02
V_2O_5	23.51	83.32	23.97	83.38
WO_3	59.81		59.41	
H_2O	7.74		7.54	7.58

Über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, verlor die Verbindung 3.79% = 5 Mol. H_2O und enthielt demnach 5 Mol. Konstitutionswasser. Beim Trocknen über 100° trat Verlust an Ammoniak ein.

Das bichromatfarbige Kaliumsalz desselben Anions haben PRANDTL und HECHT aus schwach essigsauerer Lösungen von Kalium-

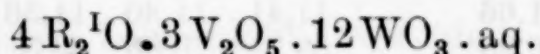
wolframat und Kaliumvanadinat in Kristallkrusten erhalten. Sie finden für dasselbe die Formel:



Ihre Angaben konnten bestätigt werden und die Konstitutionswasserbestimmung ergab einen Gehalt von 4 Mol. H_2O (Wasser- verlust über Phosphorpentoxyd: 4.30% = 6 Mol. H_2O ; berechnet 4.18%).

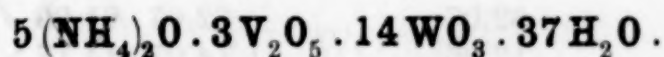
3. Purpurrote Reihe.

Die Salze dieser Reihe sind zuerst von ROSENHEIM aufgefunden, aber nur in geringer Ausbeute erhalten worden. FRIEDHEIM hat sie dann in größerer Menge dargestellt und ihnen nach seinen Analysen, für die er aber Zahlenbelege nicht bringt¹, die Formel zuerteilt:



Die Verbindungen unterscheiden sich dadurch von den beiden anderen Reihen, daß sich in ihnen die Wolframsäure wie Metawolframsäure verhält, d. h., daß durch Mineralsäuren aus ihren Lösungen kein Wolframtrioxyd gefällt wird. Ferner ist ihre Kristallform — meist Oktaeder mit abgestumpften Ecken — der der Metawolframate sehr ähnlich.

Das Ammoniumsalz der Reihe wurde dargestellt durch Absättigung einer wässrigen siedenden Lösung von Ammoniumparawolframat mit Vanadiumpentoxyd. Die auf dem Wasserbade eingeeengte purpurrote Lauge ergab beim Eindunsten über Schwefelsäure erst eine große Ausbeute des Salzes, dem sich erst bei weiterer Konzentration das viel leichter lösliche gelbrote Ammoniumsalz zugesellte. Das purpurrote Salz läßt sich aus siedendem Wasser unzersetzt auskristallisieren. Die Analyse zahlreicher verschiedener Darstellungen führte abweichend von den älteren Angaben zu der Formel:

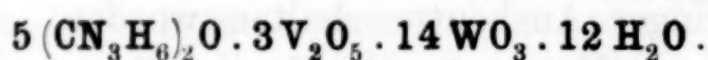


	Berechnet:	Gefunden:				Berechnet nach FRIEDHEIM für $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	5.55	5.54	5.63	5.47	5.60	5.10
V_2O_5	11.55	11.36	11.45	11.34	11.67	13.41
WO_3	68.80	68.82	69.03	69.04	68.72	68.23
H_2O	14.10					

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23 (1890), 1505.

Die Konstitutionswasserbestimmung ergab über Phosphor-pentoxyd einen Verlust von $12.14\% = 32 \text{ Mol. H}_2\text{O}$ (ber. 12.22%) und damit einen Gehalt von 5 Mol. Konstitutionswasser. Ebenso ergab die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit bei 78° Gewichtskonstanz nach 52 Stunden bei einem Verlust von $12.16\% = 32 \text{ Mol. H}_2\text{O}$. Bei 100° trat unter Entweichen von Ammoniak Zersetzung ein.

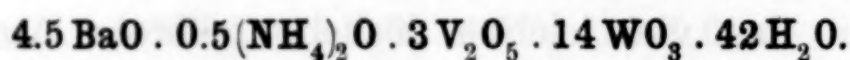
Durch doppelte Umsetzung wurden aus Lösungen des Ammoniumsalzes das Guanidinium-, Barium- und Cäsiumsalz dargestellt. Das Guanidiniumsalz bildet tiefrote etwas gelbglänzende mikroskopische Blättchen und ist selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich.



	Berechnet:	Gefunden:				
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O}$	14.50	14.53	14.15	14.17	14.28%	
V_2O_5	11.66	11.41	11.80	11.56	11.75	11.89
WO_3	69.23	69.71	70.00	69.51	69.93	
H_2O	4.61					

Die Konstitutionswasserbestimmung ergab einen Gehalt von $2.58\% = 7 \text{ Mol. Kristallwasser}$, demnach 5 Mol. Konstitutionswasser.

Das durch Umsetzung erhaltene Bariumsalz kristallisiert in tiefroten Oktaedern, es ist offenbar identisch mit einer schon früher von ROSENHEIM¹ beschriebenen Verbindung, die dieser als isomorphes Gemisch: $x(\text{BaO} \cdot 4\text{WO}_3) \cdot y(\text{BaO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5)$ auffaßte, und von der FOCK nachwies, daß sie kristallographisch identisch mit Bariummetawolframat sei.

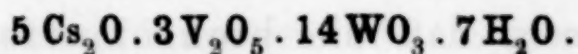


	Berechnet:	Berechnet nach FRIEDHEIM für $4\text{BaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	Gefunden:		Gefunden nach ROSENHEIM ¹		
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	0.49		0.48				
BaO	13.10	13.68	13.25	13.16	13.78	13.39	13.21
V_2O_5	10.36	12.19	10.38	10.18	9.97	9.97	10.11
WO_3	61.67	62.07	62.07	61.99	61.00	61.46	60.88
H_2O	14.35	12.06	14.07	14.17			

Das Cäsiumsalz fällt als schwerlöslicher granatroter kristallinischer Niederschlag aus. Da das Cäsiumchlorid etwas kaliumhaltig war (ungefähr 3.5% KCl) und das Kalium offenbar in der

¹ Lieb. Ann. 251 (1889), 223.

Verbindung mit übergeht, sind die erhaltenen Analysenwerte nicht ganz einwandfrei.



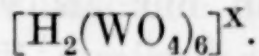
	Berechnet:	Gefunden:		
Cs_2O	26.44	24.52	25.18	24.67
V_2O_5	10.26	10.60	10.70	10.65
WO_3	60.92	61.95	61.76	61.81
H_2O	2.38	2.79	2.62	2.70

Die Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit ergab auch hier mit einem Gewichtsverlust von 0.69% bei 78° in 56 Stunden und 0.74% bei 100° in 28 Stunden entsprechend 2 Mol. Kristallwasser einen Gehalt von 5 Mol. Konstitutionswasser.

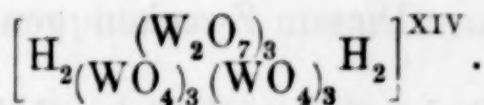
Die Analysen dieser vier beschriebenen Salze beweisen unzweifelhaft, daß die von FRIEDHEIM ausgegebene Zusammensetzung der purpurroten Salze $4\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$ nicht richtig ist. Das von FRIEDHEIM beschriebene Natrium- und Kaliumsalz, die infolge ihrer starken Löslichkeit von den zugleich auskristallisierenden gelbroten Verbindungen kaum zu trennen sind, wurden nicht untersucht.

Die vorstehenden Ergebnisse beweisen, wie schon erwähnt, daß sämtliche untersuchten Salzreihen Konstitutionswasser enthalten, dessen Menge auch bei den doppelten Umsetzungen der Verbindungen meist unverändert bleibt. Ist man hiernach zu der Annahme berechtigt, daß das Wasser, ebenso wie es früher für die Metawolframate und Parawolframate gezeigt wurde, einen Bestandteil der komplexen Anionen bildet, so muß man bei der Erörterung der möglichen Strukturformeln vor allem die Tatsache berücksichtigen, daß von den untersuchten drei Verbindungsreihen zwei die Reaktionen der Parawolframate und eine die der Metawolframate zeigen.

Die Parawolframate können, wie in der vorigen Mitteilung¹ nachgewiesen ist, als 6-Wolframsäureaquate aufgefaßt werden. Manche Metallsalze, wie das Zinksalz, sind Verbindungen des Anions

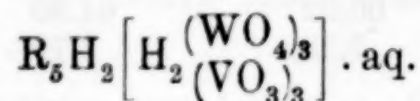


Die meisten Verbindungen enthalten jedoch offenbar das aus diesem Anion durch Wasseraustritt entstandene kompliziertere Anion



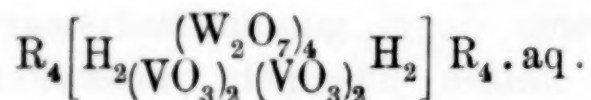
¹ Z. anorg. u. allgem. Chem. 96 (1916), 157.

Nach den Ergebnissen der Untersuchung der beiden parawolframatähnlichen Reihen der Wolframsäure-Vanadinsäureaquate kann man annehmen, daß die bichromatfarbige Reihe ein Anion enthält, das der ersteren Formulierung entspricht und daß die Salze mit der Formel zu belegen sind:

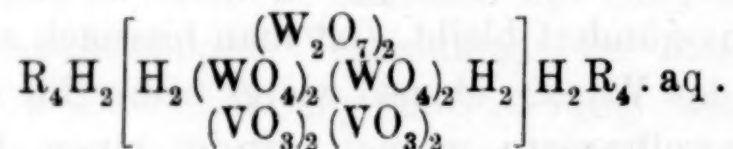


Sämtliche Salze enthalten dieser Annahme entsprechend auf die Molekularformel $5R_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 6WO_3 \cdot aq$ berechnet 4 Mol. Konstitutionswasser.¹

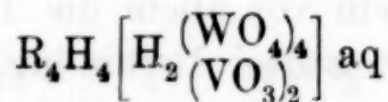
Die gelbrote Reihe der molekularen Zusammensetzung $2R_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 \cdot aq$ gab dagegen keine so einheitlichen Ergebnisse für den Konstitutionswassergehalt, der bei manchen Salzen 2 Mol., bei anderen dagegen 1 Mol. betrug. Dieser Befund würde zu folgenden der obigen Struktur des Parawolframat-anions ähnlichen Formulierungen führen. Für die Verbindungen, die 1 Mol. Konstitutionswasser enthalten:



Für die Salze, die 2 Mol. Konstitutionswasser enthalten, würde sich die noch kompliziertere Formel ergeben:



Die einfachste Formulierung dagegen:



ist durch den experimentellen Befund, der nirgends den Gehalt von 3 Mol. Konstitutionswasser ergab, ausgeschlossen.

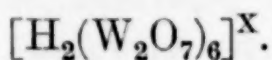
Es ist selbstverständlich, soll aber doch nochmals hervorgehoben werden, daß diese Formeln nur als vorläufige Bilder anzusehen sind, welche die Beziehungen dieser Verbindungen zu den Parawolframat- und Polyvanadaten andeuten und zugleich zeigen, daß die unzweifelhaft komplexen Anionen als notwendigen Bestandteil Wasser enthalten. Diesen Zwecken genügen sie vollkommen

¹ Das Ammoniumsalz ist vierbasisch und enthält demgemäß 5 Mol. Konstitutionswasser (vgl. S. 234).

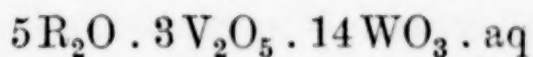
und sie bringen die experimentell erwiesenen Tatsachen zum Ausdruck im Gegensatz zu der von PRANDTL¹ bevorzugten Auffassung der Salze als Doppelverbindungen von sauren Wolframaten und Hexavanadinen.

Die purpurrote Salzreihe zeigt die Reaktionen der Metawolframate und ist auch, wie auf S. 237 ausgeführt ist, offenbar denselben isomorph. Ihre Färbung macht es ferner wahrscheinlich, daß, ebenso wie bei den purpurroten 12-Vanadinsäurephosphaten, V_2O_6 -Radikale im komplexen Anion enthalten sind im Gegensatz zu den anderen Reihen, die ebenso wie die gelbroten und bichromatfarbigen Polyvanadinate wohl nur VO_3 -Radikale enthalten.

Die Metawolframate sind wie früher gezeigt wurde, 12-Wolframsäureaquate, Salze des Anions

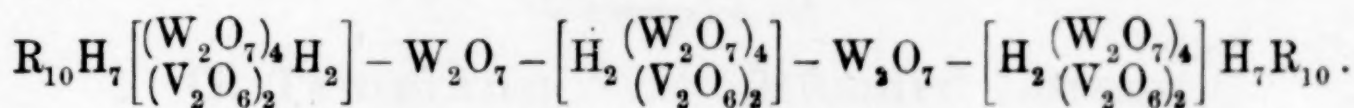


Die Analysen der purpurroten Salze ergaben die Molekularformel:

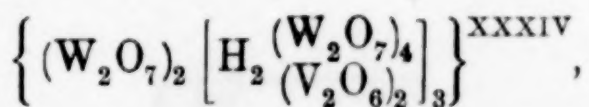


und in allen Fällen auf diese Formel berechnet einen Konstitutionswassergehalt von 5 Mol. H_2O .

Diesen Befunden entsprechen nur komplizierte Strukturformeln mit mehrkernigem Anion und „Brückenbindungen“, wie sie sich nach MIOLATI aus der WERNERSchen Theorie ergeben²; im vorliegenden Falle unter Verdoppelung der Molekularformel etwa:



Das mehrkernige Anion



dessen Struktur man sich auch vielleicht andersartig vorstellen kann, wäre hiernach vierunddreißigbasisch, und der Konstitutionswassergehalt entspricht dem analytischen Ergebnisse. Auch die anderen an dieser Verbindungsreihe gemachten Beobachtungen finden in obiger Formel ihren Ausdruck.

Die Berechtigung der Annahme von „Brückenbindungen“ in diesen und anderen Verbindungsreihen, sowie ihr experimenteller Nachweis soll in einer späteren Untersuchung behandelt werden.

¹ Z. anorg. u. allgem. Chem. 92 (192), 198.

² Vgl. Z. anorg. Chem. 91 (1915), 83.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese an den Wolframsäure und Vanadinsäure enthaltenden Heteropolysalzen gemachten Beobachtungen sich durch die Untersuchung der sogenannten Vanadiummolybdänate bestätigen lassen werden und daß diese sich als Molybdänsäure-Vanadinsäureaquate erweisen werden. Eine Reihe von Angaben in der älteren Literatur zeigen, daß auch diese Salze Konstitutionswasser enthalten; die viel mannigfaltigeren Verbindungsreihen dieser Körperklasse machen aber eine kritische Untersuchung des Materials notwendig, bevor man hier auf die Strukturfrage eingehen kann.

Berlin N., *Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 9. Okt. 1916.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1916.